Beiträge zur Chemie der (Thioacyl)-Hydrazidine und der 1.3.4-Thiadiazoline

Wolfgang Zahn

1980

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER (THIOACYL)-HYDRAZIDINE UND DER 1.3.4-THIADIAZOLINE

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilian-Universität

München

vorgelegt

von

Wolfgang Zahn

aus

Bayreuth

München

1980

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter : Prof. Dr. R. G r a s h e y

2. Berichterstatter : Prof. Dr. R. G o m p p e r

Tag der mündlichen Prüfung : 27. Oktober 1980

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit, die in der Zeit vom September 1975 bis Oktober 1979 im Institut für Organische Chemie der Ludwig-Maximilian-Universität München durchgeführt wurde, ermöglichte mir in großzügiger Weise mein hochverehrter Lehrer

Herr Professor Dr. Rudolf G R A S H E Y .

Ihm möchte ich für seine mannigfachen Anregungen und seine in jeder Hinsicht hilfreiche Unterstützung meinen herzlichen Dank aussprechen.

Mein Dank gilt auch Frau M. WEIDNER (†) für die Durchführung von Versuchen. Herrn Professor Dr. Gerhard BINSCH danke ich für die Bereitstellung des ^{13}C-NMR-Gerätes, den Damen und Herren des physikalischen und analytischen Labors, insbesondere Herrn H. HUBER, Herrn S. KUNDU, Herrn H. SCHULZ und Frau M. SCHWARZ für die Aufnahme von Spektren und Anfertigung der Mikroanalysen.

Ferner danke ich allen Studenten, die sich im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums an der präparativen Arbeit beteiligten, besonders den Herren W. Hofmann, J. Heydecke und K. Matthias.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Theoretischer Teil

I. Einleitung und Problemstellung 1

II. Umsetzung von Thiohydraziden bzw. Natriumsulfid mit Hydrazidhalogeniden 10

A. Darstellung der Ausgangsverbindungen 10

B. Mechanistische und präparative Möglichkeiten 15

C. Reaktion N.N-disubstituierter Hydrazidhalogenide mit Natriumsulfid 23

D. 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline aus Hydrazidhalogeniden und 1-Alkyl-thiohydraziden 24

E. Umsetzung von Hydrazidhalogeniden mit (1H)-Thiohydraziden 29

F. NMR-Daten 41

III. 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline, Darstellung und Reaktionen 51

IV. Zur Umsetzung von 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazoliumsalzen mit Hydrazinen 54

A. Präparative Möglichkeiten 54

B. Zur Darstellung der 2-Alkylthio-thiadiazolium-iodide ... 54

C. Dihydrotetrazin-Derivate 58

D. Benzhydrazid als Reaktionspartner 62

E. Reaktion der Thiadiazoliumsalze mit N.N-Dialkylhydrazinen 63

F. Heterocyclen aus 2-Methylthio-thiadiazoliumsalzen und Phenylhydrazin 68

Seite

Experimenteller Teil

I. Darstellung der Ausgangsverbindungen 71

A. Hydrazidhalogenide 71

B. S-Thioaroyl-thioglykolsäuren 74

C. Carbonsäure-hydrazide und Thiohydrazide 74

D. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate und 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide 79

E. Mesitonitriloxid 85

II. Umsetzung von Hydrazidhalogeniden mit Thiohydraziden 85

A. 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 86

B. Ring/Ketten-Tautomere 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline/ N^2-Thioacyl-hydrazidine 90

C. Bis-hydrazonoyl-sulfide 96

D. 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine 104

III. 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline aus Hydrazidhalogeniden und Thioamiden 104

IV. 5-Alkoxy-1.3.4-thiadiazoline 108

V. 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione und -3-one 110

VI. N^2-(Alkylthio-thiocarbonyl)-hydrazidine 114

VII. N^2-(Alkylthio-carbonyl)-N^1-phenyl-benzhydrazidine 116

VIII. Mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 118

IX. Mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-olate 122

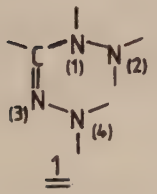
Seite

Zusammenfassung 125

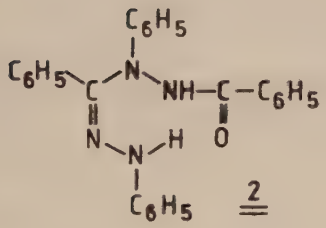
Literaturverzeichnis 127

I. Einleitung und Problemstellung

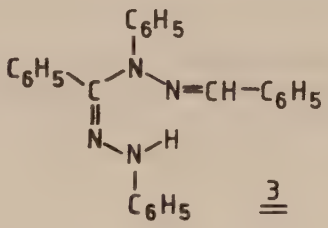
Unter den Stickstoffabkömmlingen der Carbonsäuren zählten die Hydrazidine oder Hydrazidhydrazone 1* bis vor wenigen Jahren zu den am wenigsten untersuchten. Die bis dahin bekannten, oft sehr labilen Vertreter konnten meist nur in wenig befriedigenden Ausbeuten gewonnen werden. So lieferte die Autoxidation von Benzal-phenylhydrazin nach M. BUSCH und H. KUNDER (Lit. 2) unter anderem in bescheidener Ausbeute N^2-Benzoyl-N^1.N^4-diphenyl-benzhydrazidin (2). Die präparative Durchführung dieser Oxidation ($Ag^{\oplus}/NH_3$) ergab als Hauptkomponente das Benzyliden-hydrazidin 3 (Lit. 3, 4).



1



2



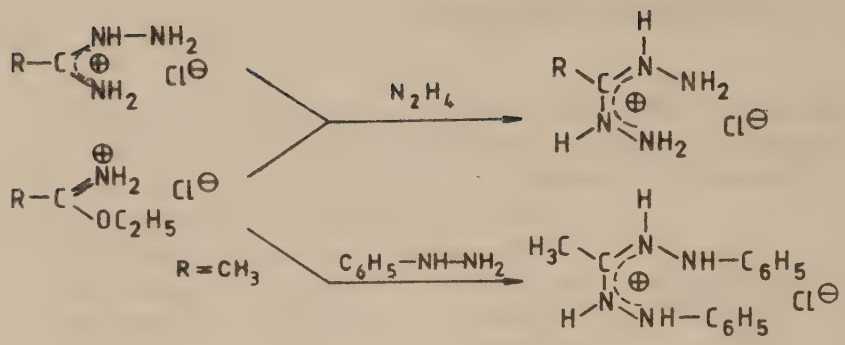
3

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß das bei Hydrazidinen auftretende Problem der syn/anti-Isomerie noch eingehenderen Studiums bedarf; 1 sowie alle im folgenden analogen Formelbilder mögen in dieser Hinsicht als unverbindlich betrachtet werden.

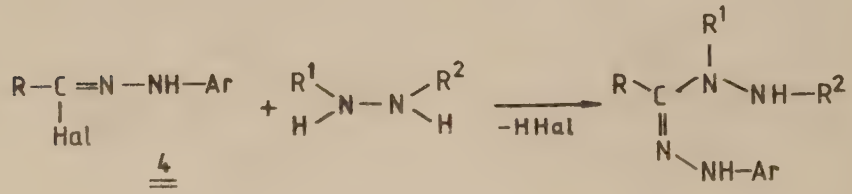
Einen brauchbaren Weg zu Hydrazidiniumsalzen bietet die Umsetzung von Imidoester- und Amidrazon-hydrochloriden mit Hydrazin (Lit. 5, 6) oder Phenylhydrazin (Lit. 7).

---

* Bezifferung nach den Regeln der IUPAC (Lit. 1)

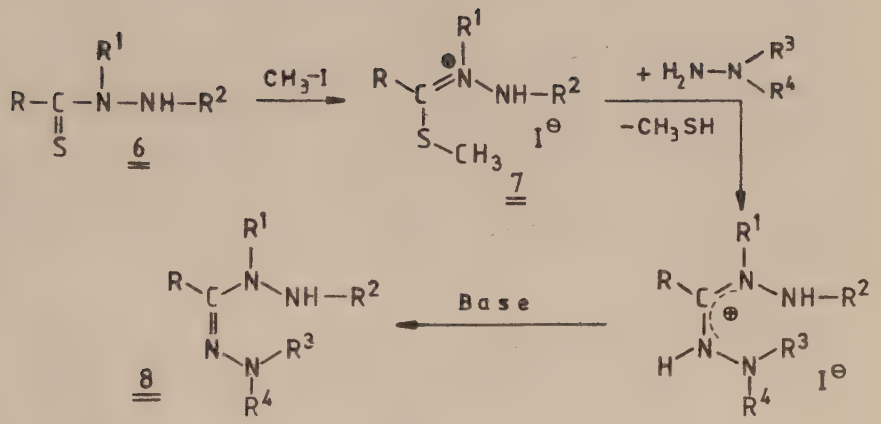


Ein recht ertragreiches Verfahren zur Herstellung von Hydrazidinen stellt die Hydrazinolyse der Hydrazidhalogenide 4 dar (Lit. 8-12);



allerdings erscheint hier bei Verwendung unsymmetrisch substituierter Hydrazine die Bildung von Isomerengemischen möglich. Immerhin beobachtete J. LITZKE (Lit. 12) nicht nur bei der Umsetzung von 4 mit Hydrazinhydrat und N.N'-Dimethylhydrazin, sondern auch mit Monoalkylhydrazinen (R^1=Alk, R^2=H) die Bildung einheitlicher Reaktionsprodukte in meist guter Ausbeute. Die Empfindlichkeit - Autoxidation unter Bildung von Formazanen - der der Reaktion von 4 mit Arylhydrazinen entstammenden Hydrazidin-Derivate (R^1=H, R^2=Ar) ist wohlbekannt.

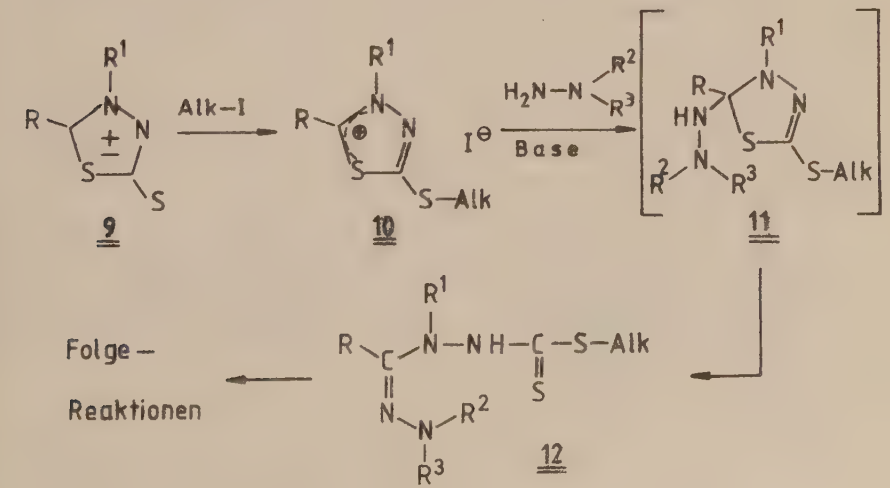
Als sehr variationsfähiges Syntheseprinzip erwies sich die Umsetzung der Methylthio-hydrazidinium-iodide 7 mit Hydrazinen; eine Vielzahl von Hydrazid-hydrazonen war auf diesem Wege zugänglich (Lit. 13). Auf eine Isolierung der primär entstehenden Hydrazidiniumsalze konnte dabei (vor allem bei den N^1-Aryl-Vertretern) häufig verzichtet werden.



Die Methylthio-Verbindungen 7 konnten leicht und in guten Ausbeuten durch Alkylierung der entsprechenden Thiohydrazide 6 (Diskussion S. 11 ff.) gewonnen werden.

Eine recht speziell substituierte, aber präparativ besonders interessante Klasse von Hydrazidin-Derivaten stellen die für Cyclisierungsreaktionen geradezu prädestinierten Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester 12 dar.

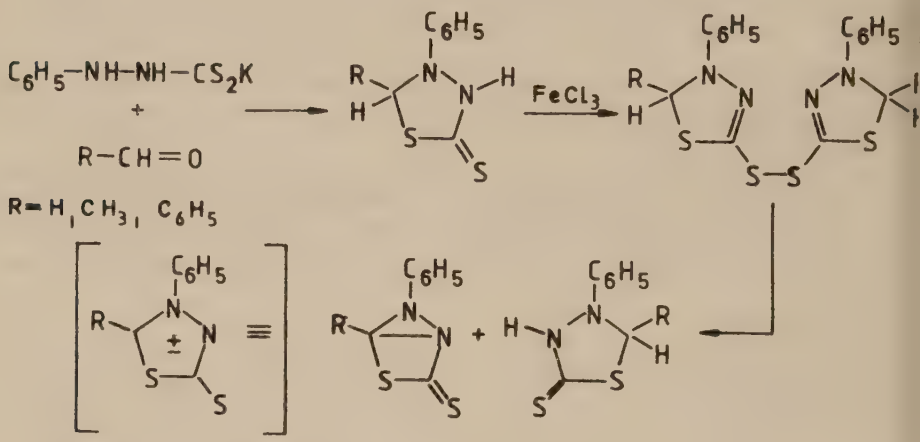
Schema 1



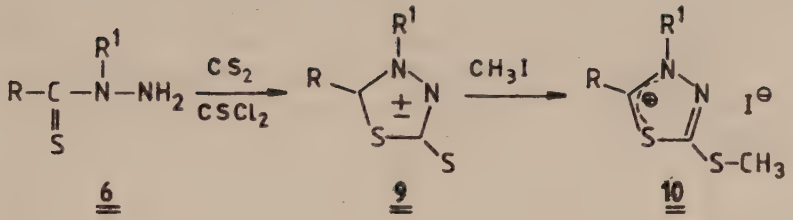
Ihre Bereitung gelingt durch Einwirkung von Hydrazinen auf die aus den mesoionischen 1.3.4-Thiadiazoliumthiolaten 9 bequem zugänglichen 2-Alkylthio-iodiden 10 (Lit. 14,15) (Schema 1).

Die Entdeckung der ersten, seinerzeit noch bicyclisch formulierten, Thiadiazoliumthiolate 9 sowie ihrer S-Alkyl-Derivate 10 geht auf M. BUSCH (Lit. 16) zurück. Die damals beschrittenen Synthesewege waren allerdings nur von geringer Ergiebigkeit und machten zudem nur die 4-Aryl-Vertreter zugänglich; in Schema 2 ist eines dieser klassischen Verfahren skizziert.

Schema 2

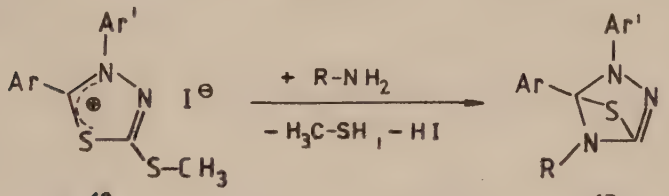


Durch die 1968 im Münchener Laboratorium (Lit. 17) und - unabhängig davon - von amerikanischen Arbeitskreisen (Lit. 18) studierte Reaktion der Thiohydrazide 6 mit Schwefelkohlenstoff bzw. Thiophosgen sind heute die verschiedensten Thiadiazolium-thiolate 9 bequem und in hohen Ausbeuten zugänglich. Die Reaktivität der Thiadiazolthione 9 gegenüber nucleophilen Partnern läßt sich, wie bereits auf S. 3 angedeutet, durch Alkylierung zu 10 wesentlich steigern.



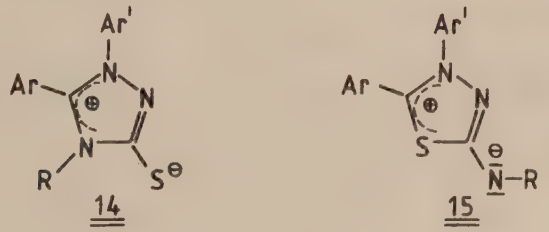
6 9 10

BUSCH studierte 1903 die Umsetzung der 2-Methylthio-4.5-diaryl-1.3.4-thiadiazolium-iodide 10 mit aliphatischen Aminen, aus der die "Endothio-triazoline" 13 hervorgehen sollten (Lit. 16a).



10 13

Diese Art der Formulierung war allerdings nicht geeignet, die Bindungsverhältnisse korrekt wiederzugeben. 1938 erkannte A. SCHÖNBERG (Lit. 19) den zwitterionischen Charakter der "Endothio-triazoline" und ersetzte die bicyclische Schreibweise 13 durch eine entsprechende Formulierung, ohne jedoch schon zwischen den beiden Möglichkeiten 14 und 15 unterscheiden zu können.

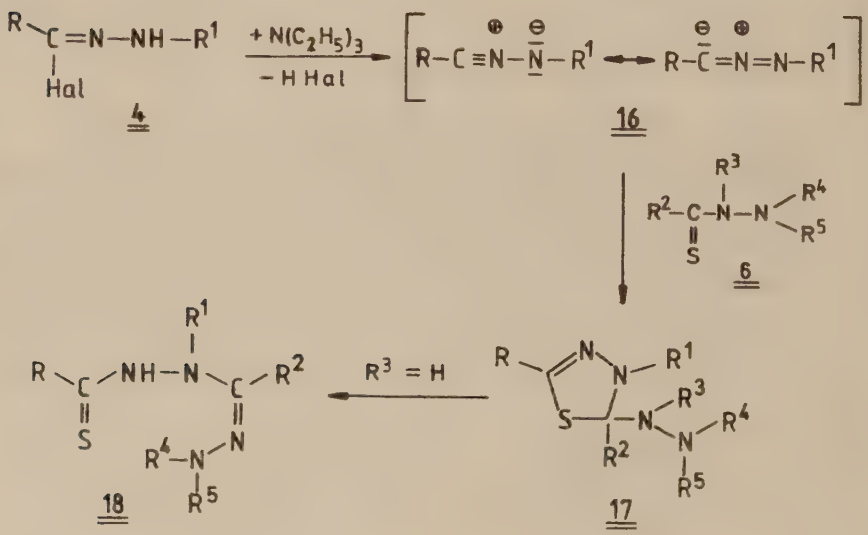


14 15

Von verschiedenen Arbeitskreisen (Lit. 20-25) konnte mit Hilfe physikalischer Methoden und auf chemischem Wege gezeigt werden, daß die klassischen BUSCHschen Bicyclen 13 als mesoionische 1.2.4-Triazolium-3-thiolate 14 zu formulieren sind. Eine ganze Reihe ergiebiger Syntheseverfahren hat Heterocyclen vom Typ 14 inzwischen bequem zugänglich werden lassen (Lit. 26). Vertreter der isomeren 1.3.4-Thiadiazolium-2-aminide 15 konnten mittlerweile gleichfalls synthetisiert werden (Lit. 26-28). Zur Kennzeichnung der besonderen Elektronenverteilung in mesoionischen Verbindungen wird vielfach das von SIMPSON (Lit. 29) vorgeschlagene Symbol "± " herangezogen, das auch im folgenden Verwendung finden soll.

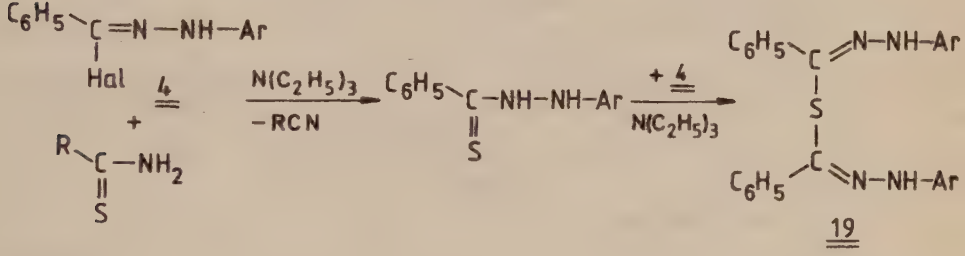
Einige vorläufige Resultate des Arbeitskreises (Lit. 30,31) ließen in der Umsetzung der Hydrazid-halogenide 4 mit Thiohydraziden 6 einen Weg zu den Thioacyl-hydrazidinen 18 vermuten. Folgendes Reaktionsschema erschien plausibel:

Schema 3

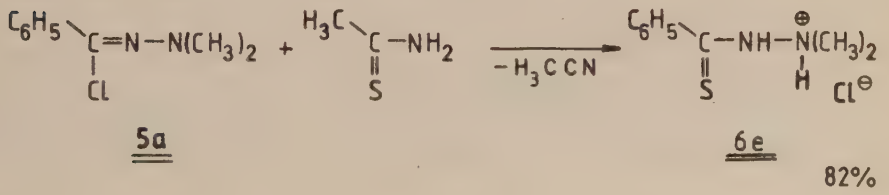


Die in-situ-Erzeugung von Nitriliminen 16 durch Einwirkung tertiärer Basen auf Hydrazidhalogenide 4 ist ebenso wohlbekannt (Lit. 32,33) wie die Bildung von 1.3.4-Thiadiazol-Abkömmlingen bei der Umsetzung von 4 mit Thiocarbonylverbindungen (Lit. 34). Auch für die in Schema 3 postulierte Ringöffnung der 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17 gibt es sowohl in der Thiadiazolreihe wie auch bei ähnlichen Systemen eine ganze Reihe von Analogien (Lit. 30, 35-37).

Interessante Ergebnisse erzielten jüngst P. WOLKOFF, M. S. GIBSON et al. bei der Reaktion von Hydrazidhalogeniden 4 mit Thioamiden (Lit. 38,39). So lieferte die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen primärer Thioamide, z. B. Thioacetamid, in Gegenwart von Triethylamin Thiohydrazide. Bei Verwendung überschüssigen Hydrazidhalogenids ging die Reaktion bis zum entsprechenden Bis-hydrazonoyl-sulfid 19 weiter. In Abwesenheit einer

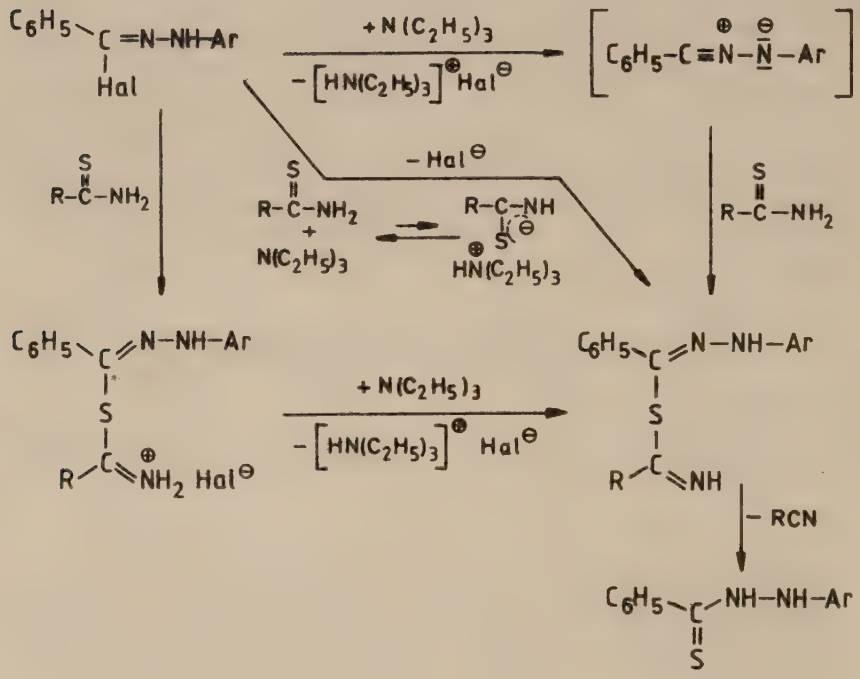


Base trat mit primären Thioamiden keine Reaktion ein. Analoge Umsetzungen wurden auch mit N.N-disubstituierten Hydrazidhalogeniden durchgeführt, bei denen die Bildung eines Nitrilimins ausgeschlossen ist. Hierbei wurden ebenfalls Thiohydrazide 6 erhalten; z. B. gingen aus der Umsetzung von N.N-Dimethyl-benzhydrazid-chlorid (5a) mit Thioacetamid 82 % des Thiohydrazids 6e hervor.



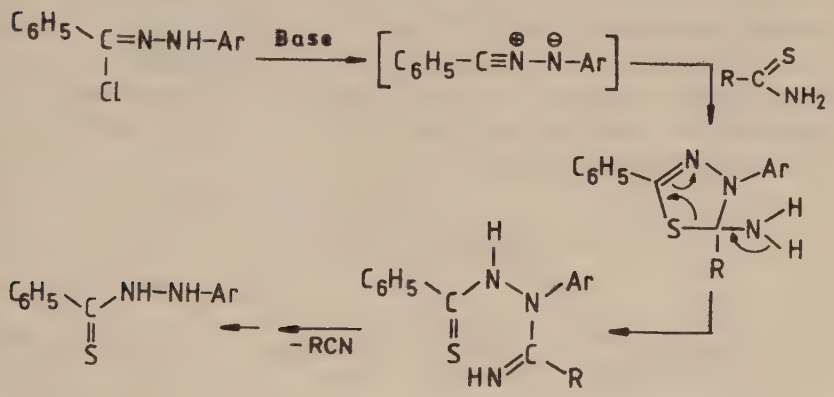
In diesem Fall konnte auf Zusatz einer Base verzichtet werden, weil die Dimethylaminogruppe von 5a (oder 6e) offenbar basisch genug ist, um als Protonenacceptor zu fungieren. Somit mag folgendes (gegenüber dem "Original" (Lit. 38) etwas modifizierte) Reaktionsschema diskutiert werden:

Schema 4



Eine definitive Entscheidung zwischen den verschiedenen, vorstehend skizzierten Möglichkeiten ist (derzeit noch) nicht möglich - zumal bei Hydrazidhalogeniden, die zur Bildung von Nitriliminen befähigt sind, wohl auch mit einem "Nebeneinander" der verschiedenen Chemismen gerechnet werden kann. Auffallend ist allerdings die bereits erwähnte Möglichkeit, Thiohydrazide auch aus N.N-disubstituierten Hydrazidhalogeniden und

primären Thioamiden zu gewinnen. WOLKOFF (Lit. 38) betont das Fehlen von Thiadiazol-Abkömmlingen, den "üblichen" Cycloaddukten aus Nitriliminen und C=S-Funktionen (Lit. 34), unter den Produkten der Umsetzung mit primären Thioamiden. Auch dieser Befund kann jedoch in verschiedener Weise interpretiert werden: Der letzte Schritt des folgenden Schemas mag wenig wahrscheinlich sein - ausgeschlossen werden kann er derzeit offenbar noch nicht. Immerhin beobachteten F. KURZER et al. (Lit 40)



bei der Einwirkung heißer Natronlauge auf N-Acetimidoyl-N'-thiobenzoyl-hydrazin die Bildung von 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiadiazol; die Entstehung dieses Heterocyclus aus Thiobenzhydrazid, das als Zwischenstufe diskutiert wird, ist bekannt (Lit. 41).

WOLKOFF und HAMMERUM (Lit. 42) studierten auch die Umsetzung sekundärer und tertiärer Thioamide mit Hydrazidhalogeniden bzw. 2.5-Diphenyltetrazol. Während bei den tertiären Vertretern i. a. Thiadiazolin-Cycloaddukte zumindest durchlaufen werden, lassen sich die Reaktionen mit den sekundären Thioamiden wiederum in verschiedener Weise interpretieren.

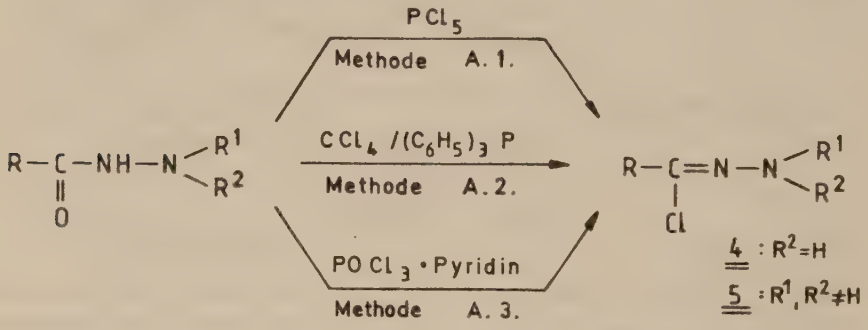
Aufgabe vorliegender Arbeit war ein breiter angelegtes Studium der Reaktion von Hydrazidhalogeniden mit Thiohydraziden verschiedenen Typs sowie der Umsetzung von 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazoliumsalzen mit Hydrazin-Abkömmlingen.

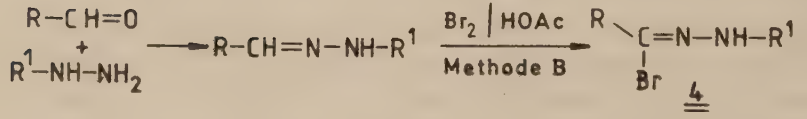
II. Umsetzung von Thiohydraziden bzw. Natriumsulfid mit Hydrazidhalogeniden

A. Darstellung der Ausgangsverbindungen

1. Hydrazidhalogenide

Die verwendeten Hydrazidhalogenide 4 waren durch Halogenierung von Carbonsäurehydraziden (Methode A) mittels PCl_5 (Lit. 43, 44), Triphenylphosphin/Tetrachlormethan (Lit. 45, 46) oder Phosphoroxychlorid in Gegenwart von Pyridin (Lit. 47) bzw. durch direkte Bromierung der entsprechenden Alkyliden-/Aryliden-hydrazine (Methode B) (Lit. 11) recht bequem zugänglich (Tab. 1).





Benz-diphenylhydrazid-chlorid (5b) wurde gemäß Methode A.1. dargestellt.

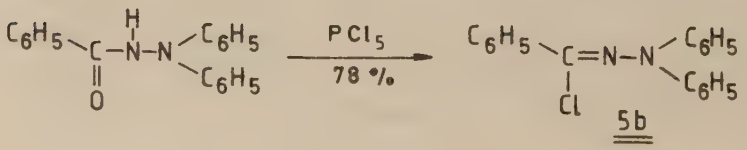
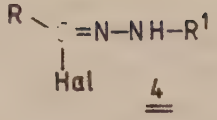


Tabelle 1 Hydrazidhalogenide 4



R	R^1	Hal	Formel	Methode	Ausbeute (%)
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	Cl	4a	A.3.	82
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	Br	4b	B	58
C_6H_5	C_6H_5-CH_2	Br	4c	B	61*
C_6H_5	C_6H_5	Cl	4d	A.2.	73
C_6H_5	p-Cl-C_6H_4	Cl	4e	A.1.	36
C_6H_5	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	Cl	4f	A.2.	70
p-CH_3-C_6H_4	C_6H_5	Cl	4g	A.2.	78
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	Br	4h	B	84
p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	Cl	4i	A.2.	56

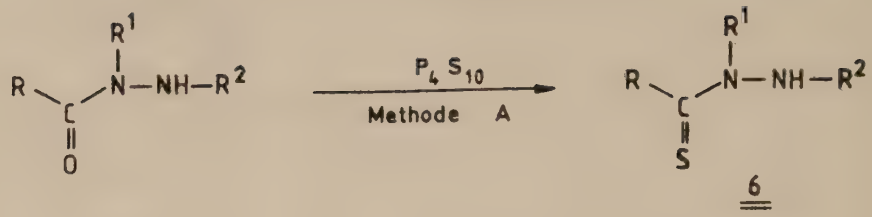
* : Bezogen auf Benzaldehyd

2. Thiohydrazide

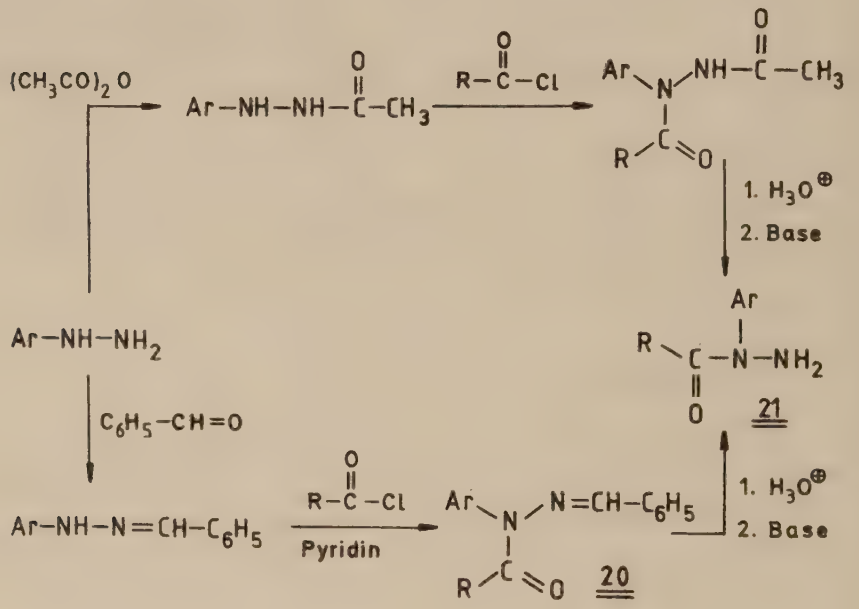
Thiohydrazide 6 zeichnen sich durch bequeme Zugänglichkeit und vielseitige präparative Verwendbarkeit aus (Lit. 17, 25, 28, 48-50). Zur Synthese sind zwei Verfahren besonders geeignet,

A) die Thionierung von Carbonsäurehydraziden, sowie
B) die Thioacylierung von Hydrazinen mit Dithiocarbonsäureestern (Lit. 51).

1-Aryl-thiobenzhydrazide (6, R^1= Ar, R^2= H) lassen sich nur nach Methode A bereiten, da die Umsetzung von Arylhydrazinen mit Dithiocarbonsäureestern ausschließlich die 2-Aryl-Abkömmlinge (6, R^1= H, R^2= Ar) liefert (Lit. 51). Die benötigten 1-Aryl-hydrazide 21 (R^1= Ar) wurden aus den Arylhydrazinen über die Acetyl- bzw. Benzyliden-Derivate

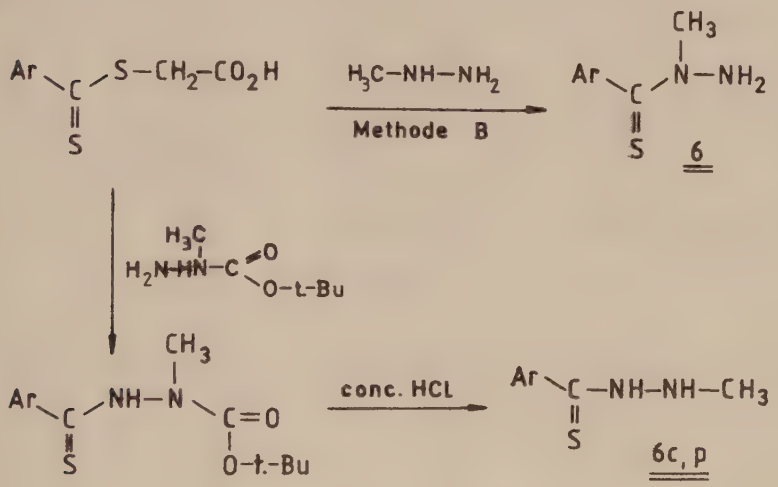


(Schutzgruppenfunktion !) gemäß folgendem Schema bereitet (Lit. 52):



Bei der sauren Hydrolyse der Benzylidenhydrazide 20 bewährte sich der Zusatz von 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin, das eine problemlose Abtrennung des entstehenden Benzaldehyds in Form des sehr schwer löslichen Dinitrophenylhydrazons erlaubte.

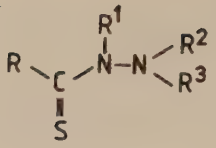
1-Methyl-, 2-Aryl- und 1.2-Dialkyl-thiohydrazide ehält man leicht nach Methode B. Die Umsetzung von Benzylhydrazin mit S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure liefert ein Gemisch von 1- und 2-Benzyl-thiobenzhydrazid, in dem letzteres dominiert (Lit. 51). Da von beiden Isomeren nur der 2-Benzyl-Abkömmling in verdünnter wässriger Natronlauge löslich ist, war eine problemlose Trennungsmöglichkeit gegeben.



Eine bequeme Synthese der 2-Methyl-Vertreter (6, R^1, R^2= H, R^3= CH_3) ermöglichte die Thioacylierung des 1-Methyl-carbazinsäure-tert.-butylesters. Die tert.-Butoxicarbonyl-(Schutz)-gruppe kann anschließend glatt mit conc. Salzsäure abgespalten werden; auf diese Weise wurden 6c (als Hydrochlorid) und 6p dargestellt.

Um die Übersicht zu erleichtern, sind alle verwendeten Thiohydrazide in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Thiohydrazide 6



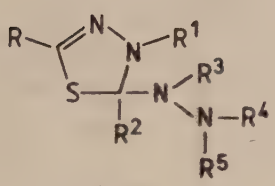
R	R^1	R^2	R^3	Formel	Methode	Ausbeute (%)
CH_3	H	H	C_6H_5	6a	A	73
C_6H_5	H	H	H	6b	B	46
C_6H_5	H	H	CH_3	6c	B	50 *
C_6H_5	H	H	C_6H_5	6d	B	68
C_6H_5	H	CH_3	CH_3	6e	B	61
C_6H_5	H	$(CH_2)_2O(CH_2)_2$		6f	B	48
C_6H_5	CH_3	H	H	6g	B	78
C_6H_5	CH_3	C_6H_5-CH=		6h	B	92
C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	6i	A	70
C_6H_5	C_6H_5	H	H	6j	A	61
C_6H_5	p-CH_3O-C_6H_4	H	H	6k	A	78
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	H	H	6l	A	**
p-Cl-C_6H_4	CH_3	H	H	6m	B	85
p-Cl-C_6H_4	CH_3	H	CH_3	6n	B	75
p-$(H_3C)_2N$-C_6H_4	C_6H_5	H	H	6o	A	82
p-NO_2-C_6H_4	H	H	CH_3	6p	B	38 *

* : Bezogen auf Carbazinsäure-tert.-butylester

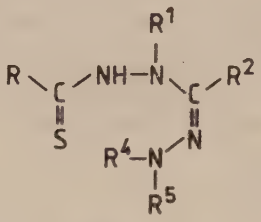
** : Nur als Öl isoliert; Charakterisierung durch Kondensation mit Benzaldehyd

B. Mechanistische und präparative Möglichkeiten

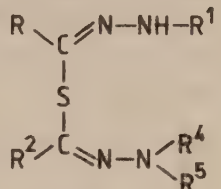
Wie im folgenden noch zu zeigen sein wird, werden bei der Umsetzung der Hydrazidhalogenide 4 mit Thiohydraziden 6 drei verschiedene Typen von Reaktionsprodukten, 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17, N^2-Thioacyl-hydrazidine 18 bzw. Bis-hydrazonoyl-sulfide 19, beobachtet. Ein möglich



17



18



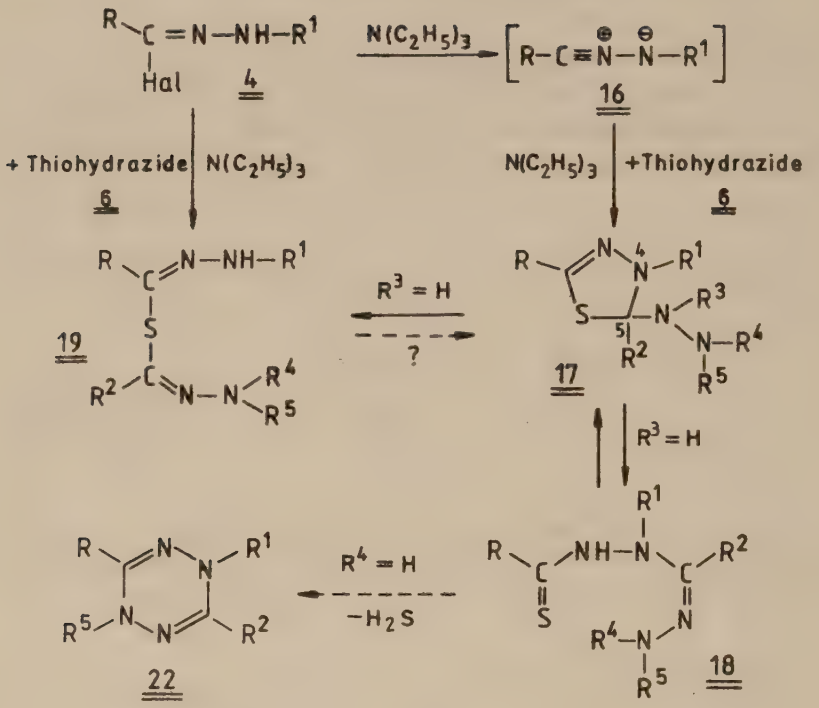
19

erscheinender Reaktionspfad wurde teilweise bereits auf S. 6 (Schema 3) skizziert; hier ist eine eingehendere Betrachtung notwendig, wobei auf die früher (S. 7 ff.) geführte mechanistische Diskussion Bezug genommen wird !

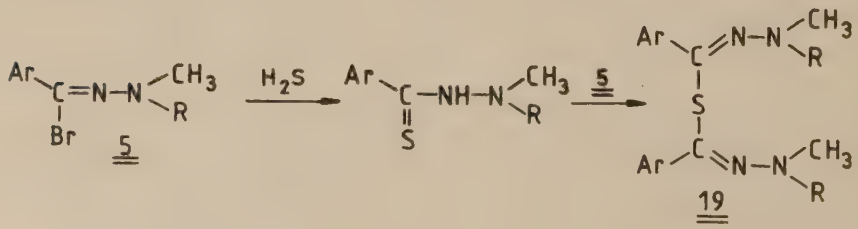
Relativ unproblematisch erscheinen die Verhältnisse bei der Umsetzung der Hydrazidhalogenide 4 mit 1-substituierten Thiohydraziden (6, $R^3 \neq H$). Hier ist der Weg über das Nitrilimin 16 zu den Hydrazino-thiadiazolinen 17 geradezu vorgezeichnet (vgl. auch Lit. 42). Im Gegensatz dazu muß für die Reaktion von 4 mit "sekundären" Thiohydraziden (6, $R^3 = H$) wohl die "Nitriliminroute" als auch der Weg via bzw. zu 19 diskutiert werden. Eine definitive Entscheidung zwischen beiden Alternativen (auch die Möglichkeit des "Sowohl - als auch" wurde bereits angedeutet !) ist derzeit noch kaum möglich ! Aufgabe der folgenden Diskussion soll es daher vor allem sein, Analogien für die in Schema 5 skizzierten Möglichkeiten aufzuzeigen.

Auf S. 23 wird die Umsetzung N.N-disubstituierter Hydrazidhalogenide 5 mit Natriumsulfid zu den Bis-hydrazonoyl-sulfiden 19 beschrieben. Es kann wohl kaum ein Zweifel bestehen, daß diese Reaktion über

Schema 5

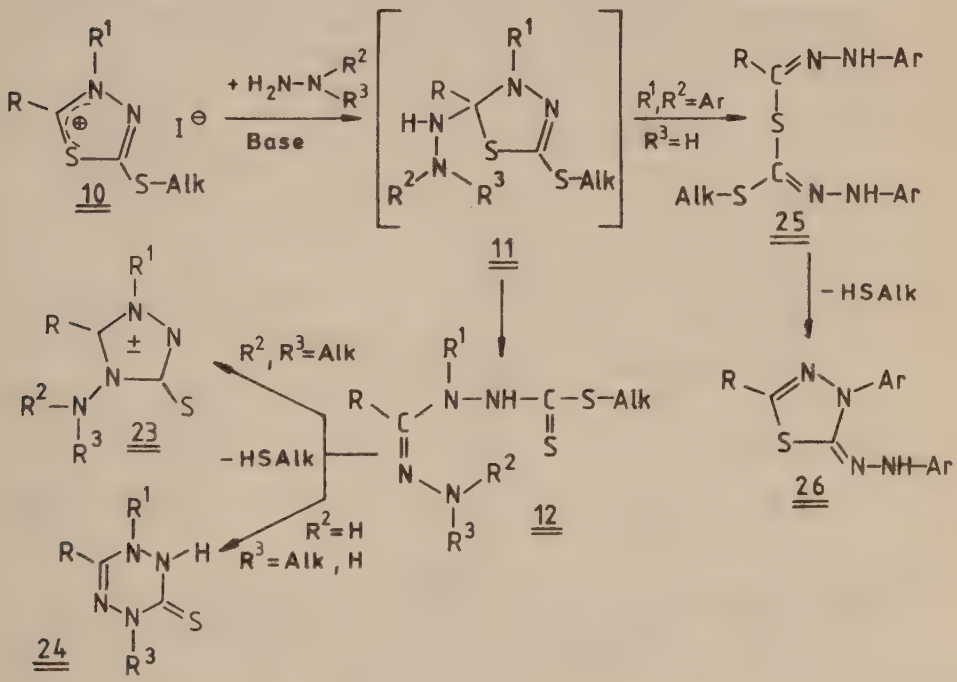


das 5 entsprechende Thiohydrazid und dessen Vereinigung mit 5 verläuft (vgl. auch Lit. 38).



Bis-hydrazonoyl-sulfide 19 werden, wie auf S. 35 ff. zu zeigen ist, in einer Reihe von Fällen auch bei der Umsetzung von 4 mit 2-substituierten Thiohydraziden (6, R^3= H) isoliert. Erscheint neben der "direkten Route" auch ein Durchlaufen der Thiadiazolin-Zwischenstufe 17, gefolgt von einer Lösung der C^5-N^4-Bindung, möglich ?

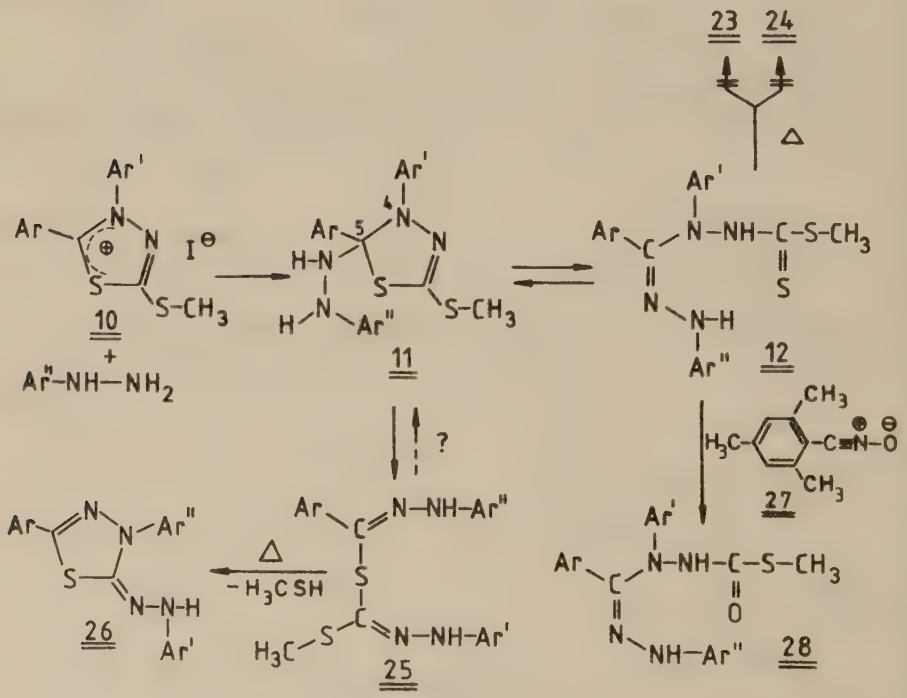
Auf S. 3 wurde die Umsetzung von 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodiden 10 mit Hydrazinen skizziert, aus der über 11 die N^2-Dithiocarboxyalkyl-hydrazidine 12 hervorgehen. Das weitere "Schicksal" dieser im allgemeinen sehr labilen Hydrazidin-Derivate wird entscheidend von der Art der Liganden R^2 und R^3 bestimmt (Lit. 14, 15) : Während die N^4.N^4-Dialkyl- bzw. Alkyl/Phenyl-Abkömmlinge (12, R^2, $R^3 \neq$ H) - meistens ohne vorherige Isolierung - sehr leicht in 4-Amino-triazolium-thiolate 23 übergehen,



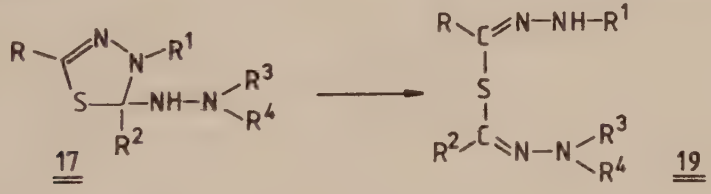
kommt es bei Umsetzung von 10 mit Hydrazinhydrat oder Monoalkyl-hydrazinen glatt zur Bildung der Dihydrotetrazin-thione 24.

Von besonderer Bedeutung für den Verlauf der Reaktion ist bei der Umsetzung von 10 mit Arylhydrazinen auch die Natur des Liganden R^1 : So führte die Einwirkung von Phenylhydrazin auf den 4-Methyl-5-phenyl-Abkömmling (10, R= C_6H_5, R^1= CH_3) in die Amino-triazoliumthiolat-Reihe (Lit. 31), während aus der Reaktion der 4-Aryl-Vertreter (10, R^1= Ar) mit Arylhydrazinen die 1.3.4-Thiadiazolinon-arylhydrazone 26 hervorgehen (Lit. 31). Ein Beispiel dieser zuletzt genannten Umsetzung wurde bereits von M. BUSCH (Lit. 16a) studiert, dessen Strukturvorschlag jedoch der Revision bedurfte.

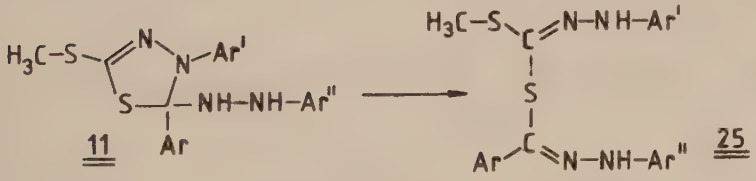
Es ist bemerkenswert, daß im Zuge dieser Umsetzung die Arylhydrazin-Komponente in das Thiadiazol-Ringgerüst von 26 eingebaut wird, während das "Hydrazinfragment" des Thiadiazoliumsalzes 10 in der Hydrazongruppierung erscheint ! Im Gegensatz zu den oben diskutierten Reaktionen von 10 mit Alkylhydrazinen läßt sich hier eine Zwischenstufe, für welche die



Strukturen 11, 12 und 25 in Frage kommen, leicht und in hoher Ausbeute in Substanz fassen. Die sehr glatt verlaufende Reaktion dieses Primärprodukts mit Mesitonitriloxid (27) zu N^2-(Alkylthio)-carbonyl-hydrazidinen 28 beweist das Vorhandensein einer Thiocarbonylfunktion (vgl. die Diskussion auf S. 21). Im Einklang damit zeigt das ^{13}C-NMR-Spektrum der All-Phenyl-Verbindung das Signal des Kohlenstoffatoms einer C=S-Funktion bei 201,12 ppm, so daß der fraglichen Zwischenstufe die Struktur 12 zukommen dürfte. Andererseits läßt sich die überraschende Bildung von 26 am ehesten über 25 deuten. Folgt man der eben skizzierten mechanistischen Hypothese, dann muß nicht nur zwischen 11 und 12 ein mobiles (und normalerweise weitgehend auf der Seite von 12 liegendes) Ring-Ketten-Tautomeriegleichgewicht bestehen (vgl. auch S. 16), sondern darüber hinaus 11 auch in der Lage sein, im Zuge der Thermolysereaktion (oberhalb 80°) unter Lösung der N^4-C^5-Bindung in 25 überzugehen. Auf die Analogie der postulierten Reaktionspfade 17 → 19 und 11 → 25 sei hingewiesen !



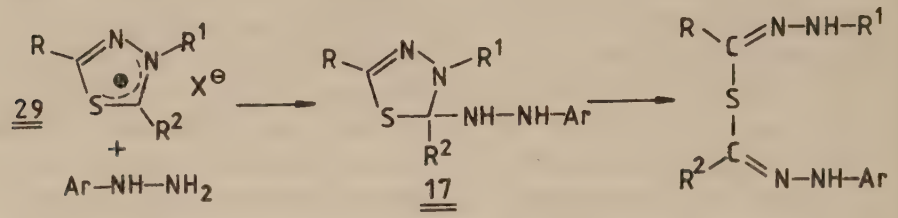
17 19



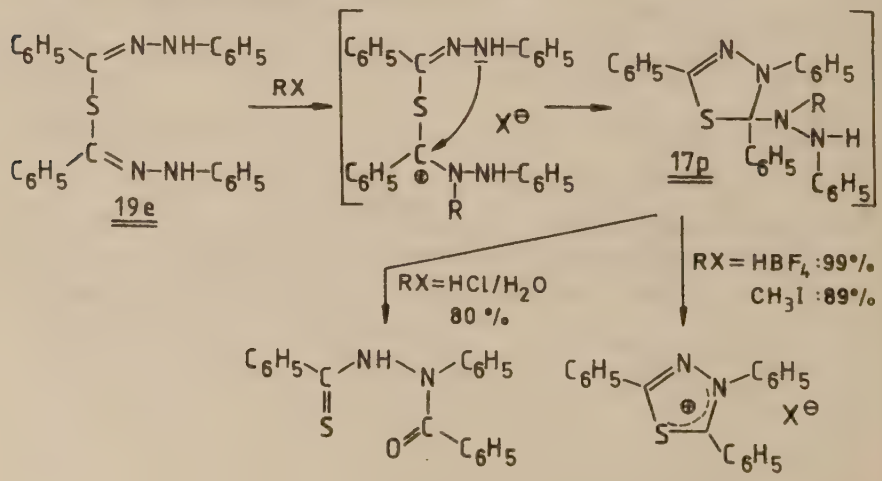
11 25

Da 19 im Gegensatz zu 25 keine "einfache" Cyclisierungsmöglichkeit offensteht, erscheint die unterschiedliche Stabilität verständlich ! Ein überzeugendes Argument für die Möglichkeit der Ringöffnungsreaktion

17 → 19 bietet (vgl. Abschnitt E.2.) die Bildung von Bis-hydrazonoyl-sulfiden 19 bei der Einwirkung mancher Hydrazine auf 1.3.4-Thiadiazolium-salze 29. Ein Durchlaufen der 5-Hydrazino-thiadiazolin-Zwischenstufe 17 kann hier wohl als sicher gelten !



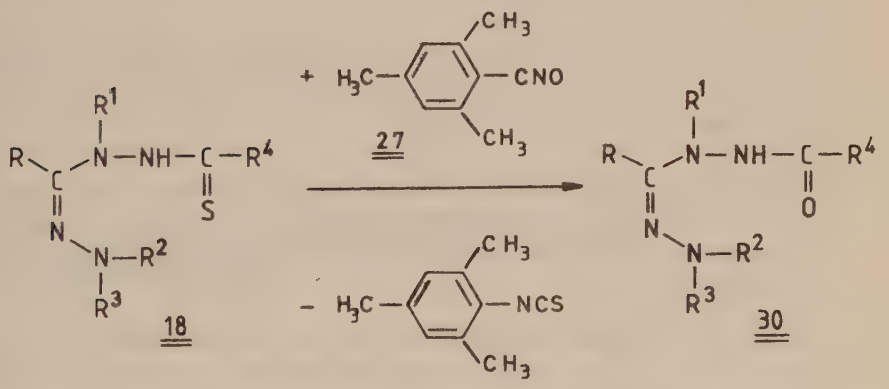
Wesentlich weniger gesichert ist die schon im Schema 5 (S. 16) als fraglich charakterisierte "spontane" Cyclisierung von 19 zu 17. Immerhin ließe sich die sonst nicht ganz leicht verständliche (auch präparativ interessante) Bildung von Dihydrotetrazinen 22 bei der Einwirkung von Quecksilber(II)-oxid oder -acetat auf eine Reihe von 19-Abkömmlingen (Lit. 31) bequem über 17 und 18 deuten. Es erscheint allerdings sehr wahrscheinlich, daß die fragliche Reaktion der Säure- oder Basenkatalyse bedarf ! Mit (zumindest) stöchiometrischen Mengen elektrophiler Umsetzungspartner läßt sich etwa die Tetraphenyl-Verbindung 19e als "Standardvertreter" der Bis-hydrazonoyl-sulfide leicht in Folgeprodukte des Thiadiazolins 17p überführen (Lit. 31).



Wie schon erwähnt gibt es für die in Schema 5 postulierte Ringöffnung von 17 zu 18 Analogien in großer Zahl (Lit. 30, 35-37). Die formal ähnliche DIMROTH-Umlagerung einer Reihe von Azolen bedarf meist energischerer Bedingungen (Lit. 53).

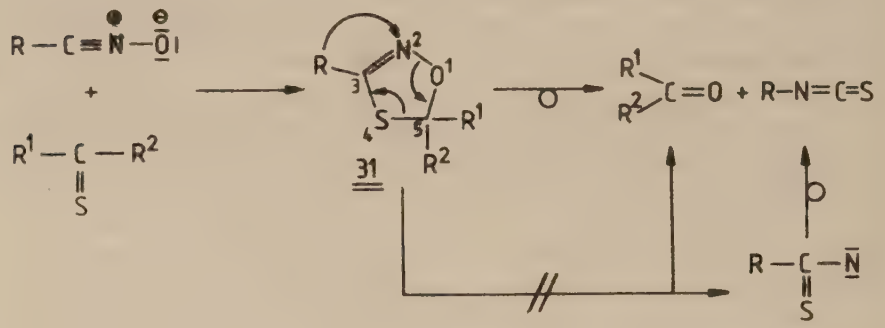
Mobile Ring/Ketten-Tautomeriegleichgewichte bei 1.3.4-Thiadiazolidin-2-thionen und Δ^2-1.3.4-Thiadiazolinen wurden von MAYER und LAUERER studiert (Lit. 54). Beispiele für das Gleichgewicht 17/18 werden in Kapitel II.E.1. diskutiert.

Es liegt auf der Hand, daß die enge "Verzahnung" der verschiedenen möglichen Reaktionsprodukte deren konstitutionelle Sicherung mitunter zu einem Problem werden ließ. Immerhin war eine Unterscheidung der Verbindungstypen 17, 18 und 19 mit chemischen und vor allem spektroskopischen Mitteln meist möglich. So besitzen die Thioacyl-hydrazidine 18 eine C=S-Funktion; sie lassen sich demgemäß mit Mesitonitriloxid (Lit. 55) gut und selektiv in die entsprechenden Oxo-Abkömmlinge 30 überführen.



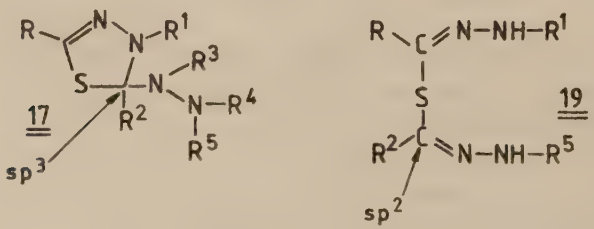
Die oben skizzierte Umsetzung, die Überführung einer Thiocarbonyl-Verbindung in den entsprechenden Carbonyl-Abkömmling, besitzt allgemeine Verwendbarkeit (Lit. 56, 57). Der erste Schritt dieser Reaktion stellt eine 1.3-Dipolare Cycloaddition des Nitriloxids als 1.3-Dipol vom "Propargyl-Allenyl-Typ" (Lit. 58) an die Thiocarbonylgruppe zu einem 1.4.2-Oxathiazol-Abkömmling 31 dar. Vertreter dieses Ringsystems

sind durchaus bekannt und meist in Substanz isolierbar (Lit. 59). Normalerweise kommt es erst bei höherer Temperatur (80^{0} - 140^{0}) zum Zerfall der Oxathiazole 31 unter Bildung von Carbonylverbindung und Isothiocyanat. Bei der Umsetzung von 18 mit Mesitonitriloxid erfolgt die formal einer Cycloreversion gleichende Fragmentierung jedoch unter bemerkenswert milden Bedingungen (meist bereits in siedendem Methylenchlorid so daß eine Isolierung der Cycloaddukte 31 nicht möglich war. Der glatte Verlauf der Reaktionsfolge erlaubt damit jedoch gleichzeitig einen bequemen Nachweis der C=S-Funktion, z. B. in 18 (vgl. Lit. 56, 57).



Beim Zerfall von 31 scheint die Wanderung des Liganden R bereits mit der Lösung der N-O- und C-S-Bindung einherzugehen. Versuche, eine Thioacylnitren-Zwischenstufe nachzuweisen, blieben bis jetzt jedenfalls erfolglos (Lit. 59).

Ist R^1 eine Methylgruppe, so bietet die ^{1}H-NMR-Spektroskopie eine

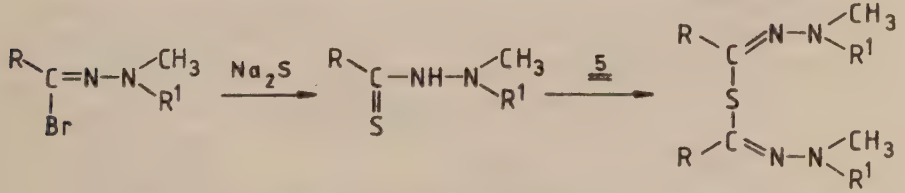


Möglichkeit, zwischen den "Sulfiden" 19 und den Thiadiazolinen 17 zu unterscheiden. Bei 19 sollten die Protonen der Methylgruppe mit dem Proton der NH-Gruppe koppeln und als Dublett erscheinen, während bei den Thiadiazolinen 17 diese Kopplung wegen des fehlenden Protons am Stickstoff nicht möglich ist, so daß ein Singulett als Methylsignal zu erwarten ist.

Unmöglich wird diese Unterscheidung von 17 und 19, wenn R^1 einen Arylliganden darstellt. Als nützliches Mittel hat sich in diesen Fällen die ^{13}C-NMR-Spektroskopie erwiesen. Während bei 17 das C^5-Atom sp^3-hybridisiert ist, besitzt das analoge Zentrum in 19 sp^2-Hybridisierung. Als Folge davon sollten die Signale der beiden fraglichen C-Atome bei verschiedenem Feld kommen. Die Absorption des sp^2-Zentrums in 19 kann man im Aromaten-Bereich erwarten, während C^5 bei 17 demgegenüber eine deutliche Hochfeld-Verschiebung zeigen sollte. Das Ausmaß dieses Effektes dürfte allerdings gemindert werden durch eine geringere Abschirmung von C^5 in 17 aufgrund der Verknüpfung mit drei stark elektronegativen Zentren, die umgekehrt eine Tieffeld-Verschiebung (größere ppm-Werte) erwarten ließ (Lit. 60, 61). Wie die im folgenden zu diskutierenden Ergebnisse zeigen, liegen die Signale des sp^3-hybridisierten quarternären C^5-Atoms zwischen 101 ppm und 113 ppm, also etwas oberhalb des Aromaten-Bereichs.

C. Reaktion N.N-disubstituierter Hydrazidhalogenide mit Natriumsulfid

Durch Einwirkung von Natriumsulfid auf N.N-disubstituierte Hydrazidhalogenide 5 erhielt man Bis-hydrazonoyl-sulfide 19 in mäßiger Ausbeute.



5c	:	$R = C_6H_5$, $R^1 = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$	:	19i	31 %
5d	:	$R = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$, $R^1 = CH_3$	:	19j	58%

Obwohl präparativ wenig bedeutsam ist die Reaktionsfolge von mechanistischem Interesse. Das im ersten Reaktionsschritt gebildete Thiohydrazid ist offensichtlich in der Lage, sich direkt mit 5 (bzw. der entsprechenden kationischen Spezies) zu 19 zu vereinigen. Ein Ablauf der Reaktion über das Nirilimin ist hier aus strukturellen Gründen unmöglich ! Die Synthese von 19 durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff/Triethylamin bzw. Natriumsulfid auf monosubstituierte Hydrazidhalogenide wurde von verschiedenen Arbeitskreisen studiert (Lit. 39, 62). In diesem Fall muß außer dem direkten Weg auch ein Durchlaufen der Nitrilimin-Zwischenstufe, gefolgt von Cycloaddition an die C=S-Funktion des Thiohydrazids und einer anschließenden Ringöffnung, in Betracht gezogen werden (vgl. Kap. II.B.).

D. 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline aus Hydrazidhalogeniden und 1-Alkyl-thiohydraziden

Wie schon auf S. 6 diskutiert, ließ die Umsetzung der Hydrazidhalogenide 4 mit 1-substituierten Thiohydraziden (6, $R^3 \neq H$) 5-Hydrazino-Δ^2-1.3.4-thiadiazoline 17 als Reaktionsprodukte erwarten. Die experimentellen Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Zur konstitutionellen Sicherung wurden verschiedene Wege beschritten. So konnte 17n, das sehr thermolabil ist und schon beim Umkristallisieren, z. B. aus Acetonitril, in ölige Zersetzungsprodukte übergeht, mit siedendem Methanol zum 5-Methoxy-1.3.4-thiadiazolin-Abkömmling 32c umgesetzt werden.

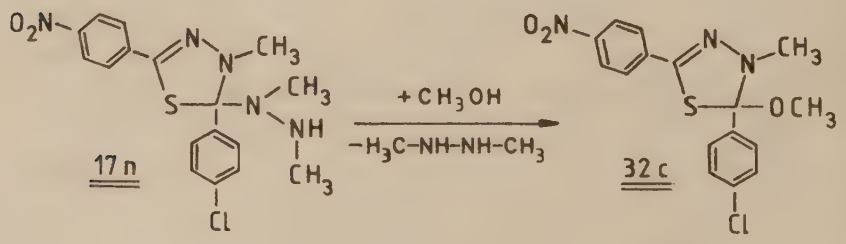
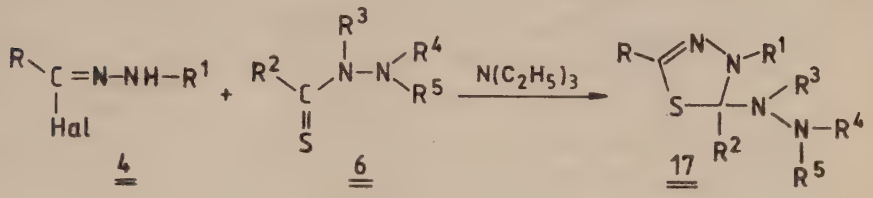


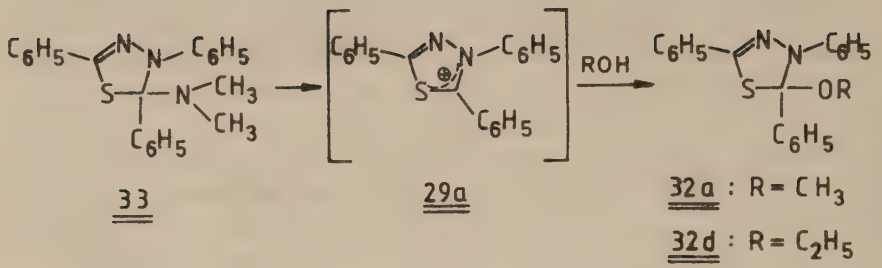
Tabelle 3 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17 aus Hydrazidhalogeniden 4 und 1-substituierten Thiohydraziden 6



R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Formel	Ausbeute (%)
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	17b	99
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	p-Cl-C_6H_4	CH_3	H	CH_3	17c	76
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5-CH=		17f	82
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	H	H	17g	91
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	17h	72
C_6H_5	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	C_6H_5	CH_3	H	H	17i	78
C_6H_5	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	17j	57
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	p-Cl-C_6H_4	CH_3	H	CH_3	17n	72
p-NO_2-C_6H_4	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	H	H	17o	90

Eine ganz analoge Austauschreaktion wurde schon von HUISGEN et al. (Lit. 34, vgl. auch Lit. 42) bei 5-Amino-1.3.4-thiadiazolinen vom Typ 33 in siedender, alkoholischer Lösung beobachtet; an der intermediären Bildung des mesomeriestabilisierten Thiadiazoliumions 29a kann kein Zweifel bestehen.

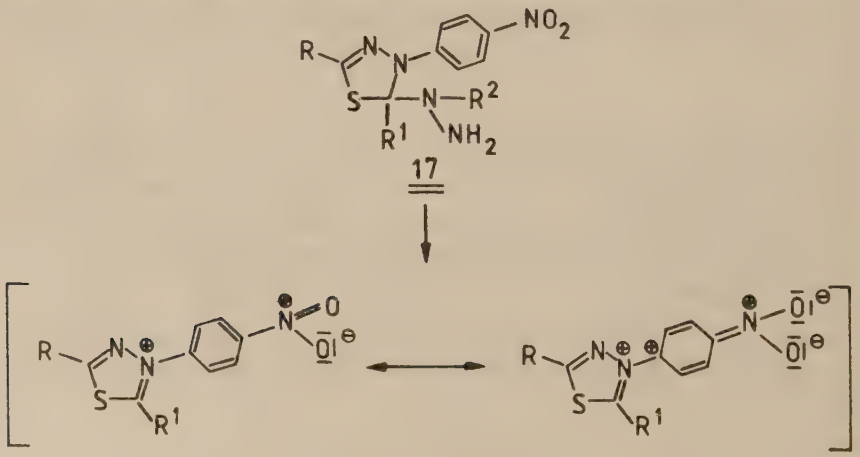
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von 32c zeigt zwei Singuletts bei τ 6,65 und τ 6,93. Das Signal bei tieferem Feld ist den Protonen der Methoxy-Gruppe,



das bei τ 6,93 denen der NCH_3-Gruppe zuzuschreiben.

Bei den Abkömmlingen 17c, 17f, 17g und 17h wurde die ^{13}C-NMR-Spektroskopie zur konstitutionellen Sicherung herangezogen. Alle vier Vertreter zeigen im Spektrum zwischen 104,5 ppm und 113,5 ppm den Peak eines quarternären C-Atoms, der dem C^5-Atom der 1.3.4-Thiadiazoline 17 zugeordnet werden kann (vgl. auch die Diskussion auf S. 44 und Tab. 6, S. 45).

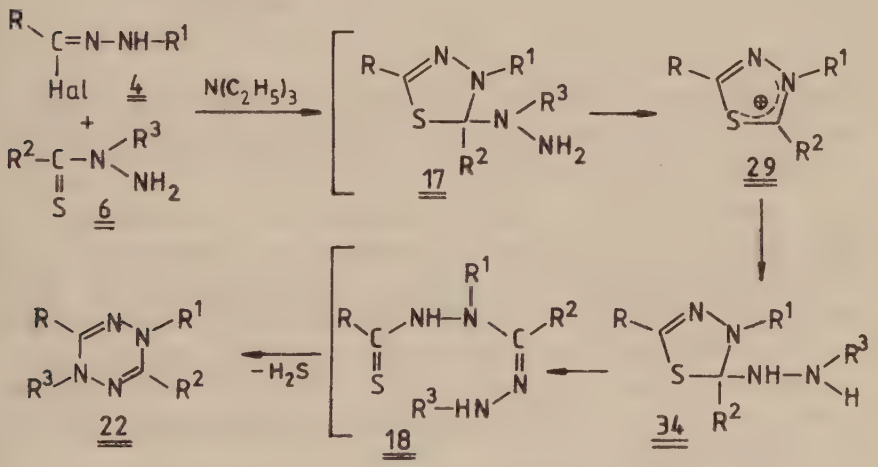
Ebenso wie bei den 5-Amino-thiadiazolinen 33 (Lit. 34) sollte auch bei den Hydrazino-Derivaten 17 die Hydrazin-Funktion nucleophil durch eine Alkoxy-Gruppe ersetzt werden können. Wie schon erwähnt, reagiert 17n schon beim Umkristallisieren aus Methanol zum Alkoxy-Abkömmling 32c (S. 24). Die Umsetzungen mit Alkoholen gestalteten sich bei den 4-(p-Nitrophenyl)-Abkömmlingen allerdings recht unerfreulich. Bei Raumtemperatur konnte



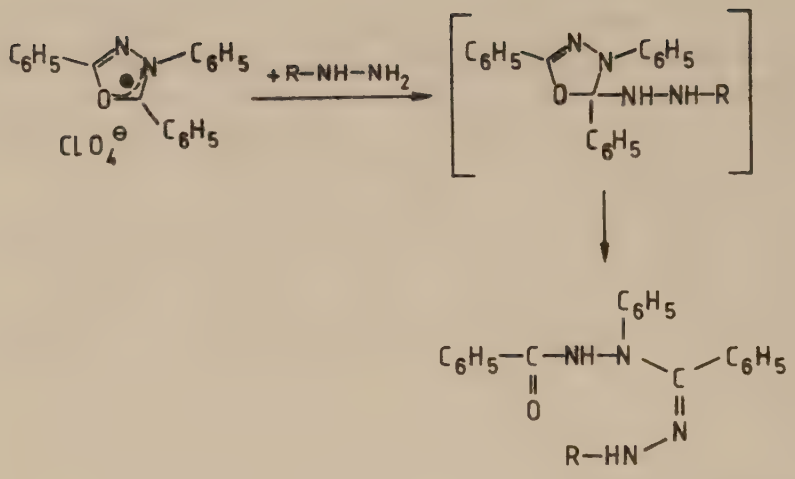
keine Reaktion festgestellt werden; so wurden nach 5-tägigem Rühren von 17h in Methanol 97 % des Thiadiazolins wieder isoliert. Mit siedendem Methanol dagegen lieferten 17c und 17g lediglich dunkle Öle. Nur bei 17o konnten nach 3-stündigem Rückflußkochen noch 31 % des Ausgangsmaterials wieder isoliert werden. Offensichtlich wird durch die 4-(p-Nitrophenyl)-Funktion die Bildung des entsprechenden Thiadiazolium-Ions zumindest erheblich erschwert.

Die thermische Labilität der 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17 wurde bereits erwähnt. H. BAUER (Lit. 30) erhielt bei der Umsetzung von Hydrazidhalogeniden 4 mit 1-Methyl-thioaroylhydrazinen/Triethylamin in siedendem Benzol hohe Ausbeuten an 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazinen 22.

Schema 6



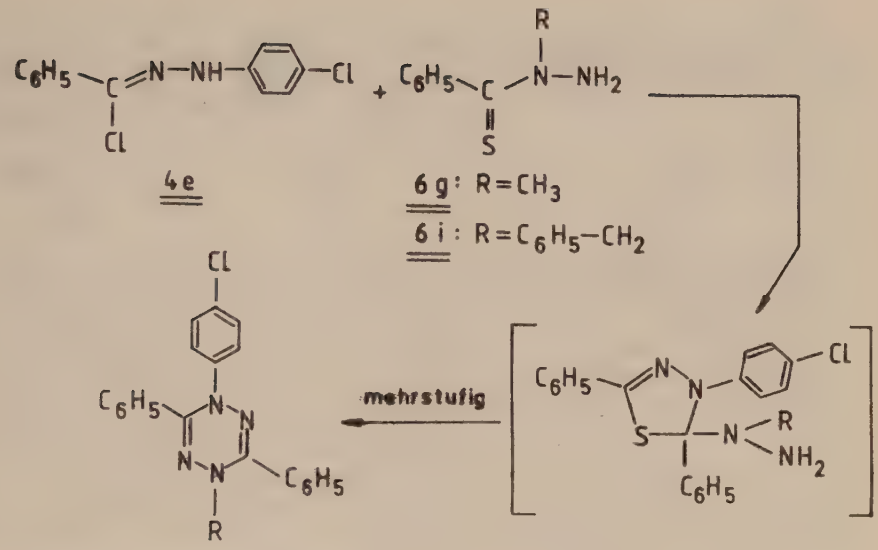
Als Arbeitshypothese wurde die Vereinigung des aus 4 hervorgehenden Nitrilimins mit 6 zu 17, gefolgt von einer über 29 verlaufenden "Umlagerung" zu 34, aus dem durch Ringöffnung 18 hervorgehen sollte, diskutiert. Für den letztgenannten Schritt z. B. sind Analogien in der Oxa- und Thiadiazolin-Reihe bekannt (Lit. 35 - 37), wovon eine kurz skizziert werden soll (Lit. 36) :



Von 18 aus schien dann unter Eliminierung von Schwefelwasserstoff ein bequemer Weg zu 22 vorgezeichnet. Isoliert wurde allerdings keine der postulierten Zwischenstufen.

Da die Umsetzung mancher Hydrazidhalogenide mit Thiohydraziden bei Raumtemperatur eine Isolierung der Thiadiazoline 17 ermöglichte, sollte durch deren thermische Umlagerung zu 1.4-Dihydro-tetrazinen 22 der von BAUER postulierte Chemismus gestützt werden können. Bedauerlicherweise gingen jedoch auch die 4-(p-Nitrophenyl)-Abkömmlinge 17g und 17h in siedendem Acetonitril lediglich in dunkle Schmieren über; die geringe Bildungstendenz des entsprechenden Thiadiazolium-Ions wurde bereits auf S. 26 diskutiert.

Verwendet man andererseits statt Benz-(p-nitrophenylhydrazid)-chlorid (4j) den p-Chlorphenyl-Abkömmling 4e, so verläuft die Umsetzung mit den Thiohydraziden 6g und 6i schon bei Raumtemperatur so rasch, daß man direkt zu den Dihydrotetrazinen 22a und 22c gelangt, ohne daß eine Isolierung der als Zwischenstufe postulierten Hydrazino-thiadiazoline möglich war.



22a : R = CH_3 73 %

22c : R = C_6H_5–CH_2 62 %

E. Umsetzung von Hydrazidhalogeniden mit (1H)-Thiohydraziden

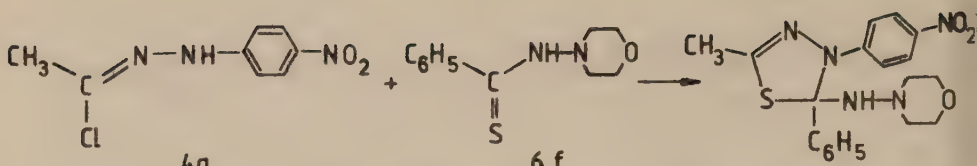
1. 2.2-Disubstituierte (1H)-Thiohydrazide

1.1. N-(Thiobenzoylamino)-morpholin (6f)

Wie aus Schema 5 (S. 16) hervorgeht, haben Thiadiazoline 17 aus 4 und nur in 2-Stellung substituierten Thiohydraziden (6, R^3= H) zwei Möglichkeiten zur Ringöffnung; es können Hydrazidine 18 oder Bis-hydrazonoyl-sulfide 19 entstehen.

Bei der Umsetzung von 4a mit 6f bleibt die Reaktion auf der Stufe des Thiadiazolins 17a stehen, was aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum klar hervorgeht (s. Disk. Kap. II.F.).

Nicht so eindeutig liegen die Ergebnisse bei der Reaktion von 4d und 4h



4a 6f 17a

mit 6f. Die Umsetzungsprodukte lassen sich zwar mit Methanol zu den Methoxy-Abkömmlingen 32a und 32b umsetzen, was auf eine 5-Hydrazino-thiadiazolin-Struktur (Typ 17) schließen läßt, reagieren andererseits aber auch mit Mesitonitriloxid (27) zu den Hydrazidin-Abkömmlingen 30; dieser Befund erfordert eine Thiongruppierung, legt also die Formel 18 für die Reaktionsprodukte nahe. Diese beiden, eigentlich konträren Resultate lassen sich am besten durch Annahme eines Ring/Ketten-Tautomeriegleichgewichts zwischen 17 und 18 deuten. Schema 7 (S. 31) zeigt die Verhältnisse im Überblick.

Der Benzoyl-hydrazidin-Abkömmling 30e konnte auf unabhängigem Wege synthetisiert werden: 2-Phenyl-thiobenzhydrazid (6d) wurde zu 2-Benzoyl-2-phenyl-thiobenzhydrazid acyliert, das mit conc. Salzsäure zum Thiadiazolium-chlorid 29b cyclisiert werden konnte. Dessen Umsetzung mit N-Amino-morpholin führte zu "17e/18d" *, das mit Mesitonitriloxid (27) 74 % 30e lieferte. Einen weiteren Weg zu 30e bot die Umsetzung des Methylthio-hydraziniumsalzes 7a mit N-Amino-morpholin zum Hydrazidin 8a und dessen Benzoylierung zu 30e. Beide Synthesewege sind im Formelschema auf S. 32 wiedergegeben.

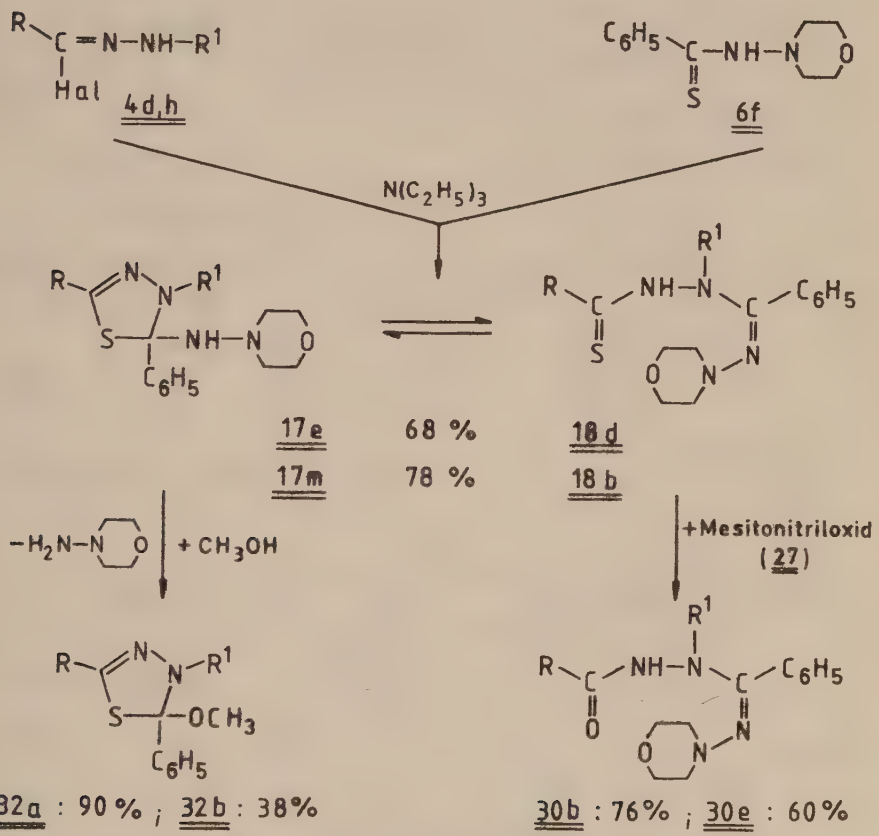
Das ^{1}H-NMR-Spektrum von "17m/18b" zeigt für die Methylgruppe ein Singulett bei τ 6,82 und ein weiteres mit geringer Intensität bei τ 6,72. Auf Grund der Multiplizität der Signale kann die "Sulfid"-Struktur 19 ausgeschlossen werden, da in diesem Fall die Methylgruppe als Dublett

---

* : Bei derartig gekennzeichneten Verbindungen liegt ein Ring/Ketten-Tautomeriegleichgewicht vor zwischen den entsprechenden 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazolinen 17 und den N^2-Thioacyl-hydrazidinen 18.

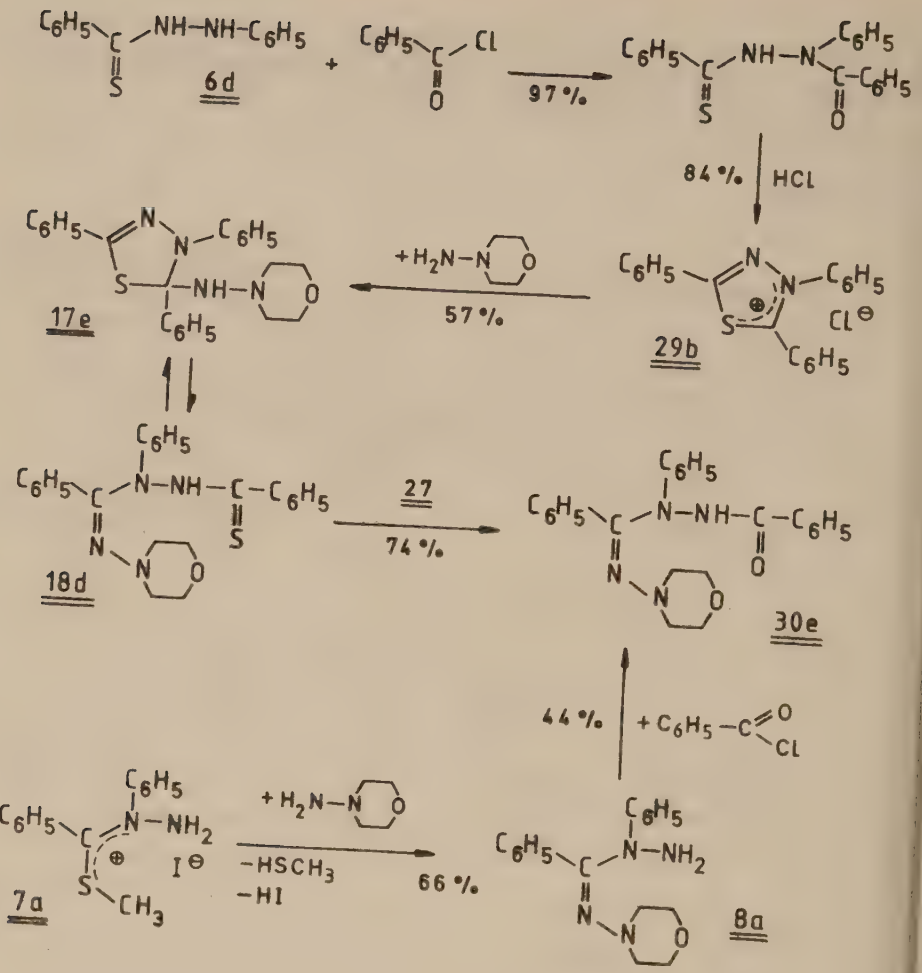
erscheinen sollte, doch bedarf das Spektrum noch weiterer Diskussion (s. S. 41). Die NMR-Spektren der Methoxy-Abkömmlinge 32a und 32b entsprechen dem von 32c; genaue Zuordnung s. S. 43.

Schema 7



4d, 17e, 18d, 30e, 32a : $R, R^1 = C_6H_5$

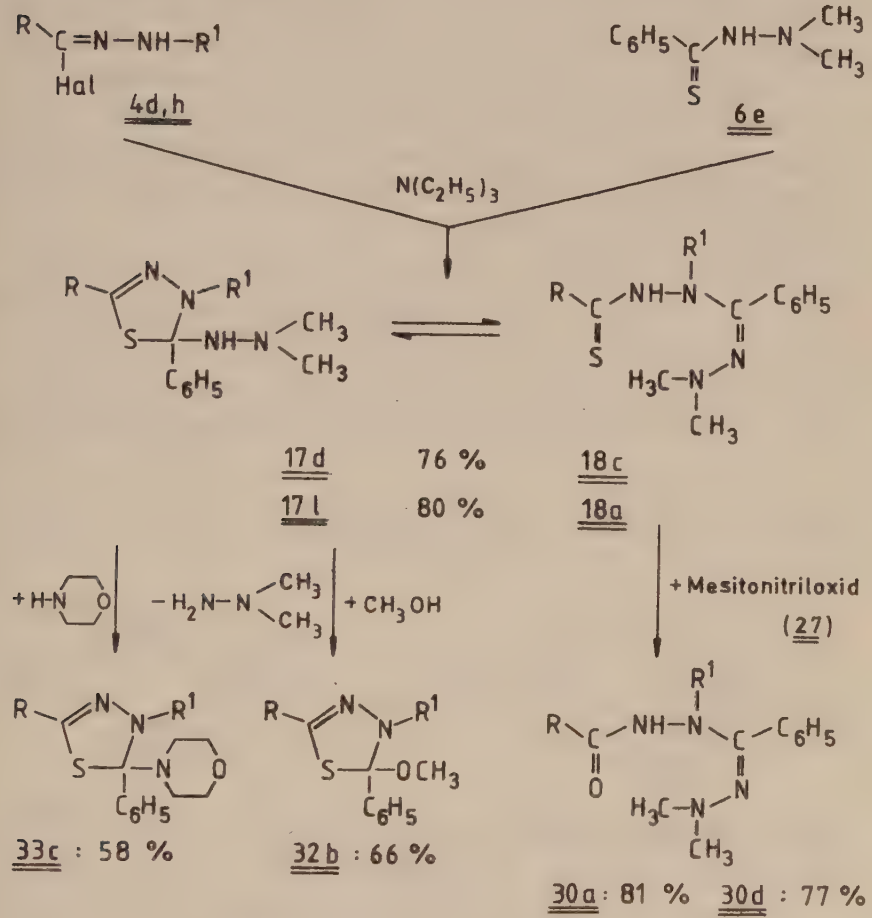
4h, 17m, 18b, 30b, 32b : $R = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$, $R^1 = CH_3$



1.2. 2.2-Dimethyl-thiobenzhydrazid (6e)

Den im letzten Kapitel diskutierten Befunden entsprechen auch die Resultate der Reaktion von 4d und 4h mit 2.2-Dimethyl-thiobenzhydrazid (6e). Erneut beobachtet man bei den Umsetzungsprodukten nebeneinander die für 17 UND 18 als typisch geltenden Reaktionen. So liefert "17d/18c" mit

Morpholin (in rückflußkochendem Acetonitril) 33c und "171/18a" geht in siedendem Methanol in 32b über (diese Reaktionsmöglichkeit wird



4d , 17d , 18c , 33c , 30d : $R, R^1 = C_6H_5$

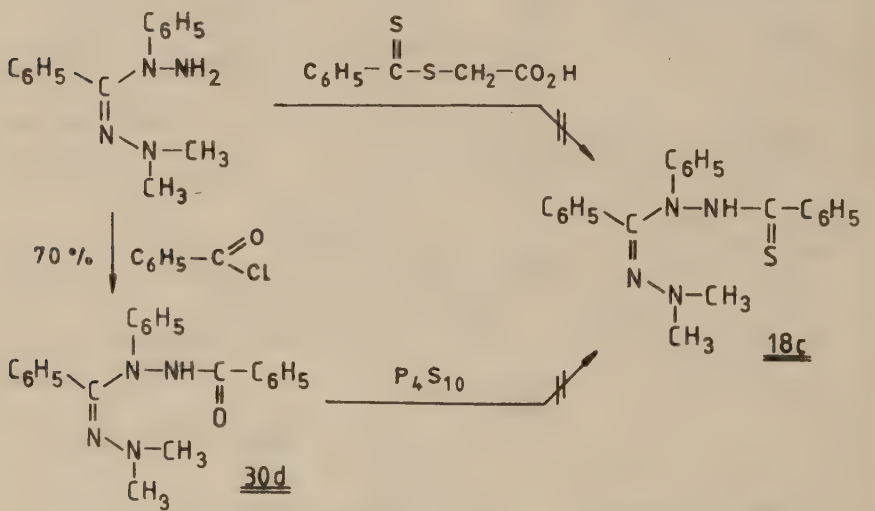
4h , 17l , 18a , 30a , 32b : $R = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$, $R^1 = CH_3$

überraschenderweise von "17d/18c" nicht genützt, während "17i/18a" nicht mit Morpholin zu reagieren scheint), andererseits aber reagieren wiederum beide Primärprodukte mit Mesitonitriloxid zu den Acylhydrazidinen 30. Im Gegensatz zu der postulierten Gleichgewichtsreaktion 17/18 ist die Bildung von 30 natürlich irreversibel, so daß schon eine sehr geringe Gleichgewichtskonzentration an 18 genügen dürfte, um letztlich quantitative Überführung von 17 in 30 zu ermöglichen !

Im ^{13}C-NMR-Spektrum von "17d/18c" läßt sich das Signal eines quarternären C-Atoms (C^5) eindeutig identifizieren (s. S. 45), so daß hier die cyclische Form zweifellos dominiert.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von "17i/18a" zeigt für die Methylgruppen zwei Singuletts, was wiederum lediglich die "Sulfid"-Struktur 19 ausschließt und mit jeder der beiden Möglichkeiten 17 und 18 vereinbar ist.

Versuche, das Hydrazidin 18c auf unabhängigem Wege zu synthetisieren, schlugen leider fehl. Die Einwirkung von S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure



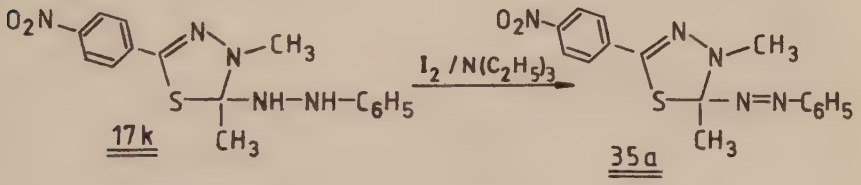
auf N^4.N^4-Dimethyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin lieferte lediglich 99 % des Ausgangshydrazidins und die Thionierung von 30d mit P_4S_{10} gab nur eine semikristalline Masse.

2. 2-Monosubstituierte (1H)-Thiohydrazide

2.1. 2-Phenyl-thioacethydrazid (6a)

Die Umsetzung von p-Nitrobenz-methylhydrazid-bromid (4h) mit 2-Phenyl-thioacethydrazid (6a) ließ - zumindest als Primärprodukt - das 5-Phenylhydrazino-thiadiazolin 17k erwarten. Die Substanz erwies sich als außerordentlich labil. Zwar gelang es, durch Verwendung reinster Startkomponenten, direkt ein für die quantitative Analyse geeignetes Präparat zu gewinnen, doch kommt es offensichtlich bereits während der Aufnahme der NMR-Spektren (ca. 35°) zu partieller Zersetzung. Vor allem das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt eine solche Vielzahl von Signalen, daß eine gezielte Zuordnung nicht möglich war.

Einen ersten Hinweis auf die Struktur von 17k liefert das ^{1}H-NMR-Spektrum, das bei τ 6,82 und τ 8,00 zwei Signale zeigt, die den Protonen der beiden Methylgruppen entsprechen (genaue Zuordnung s. Disk. S. 41). Die Oxidation mit Iod/Triethylamin führte zu einer um zwei Wasserstoffatome ärmeren Verbindung, der nur mit Vorbehalt die Struktur des Azo-Abkömmlings 35a zugeschrieben sei.



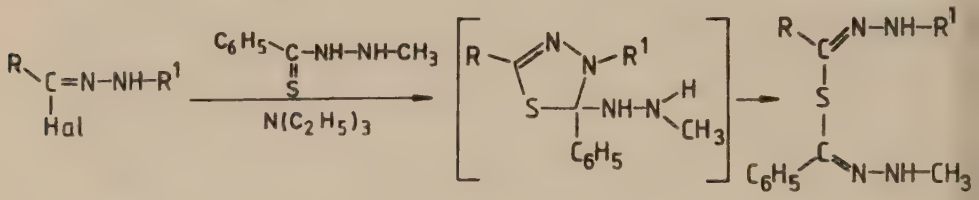
Aus der Einwirkung von Methanol und Mesitonitriloxid auf "17k" gingen keine definierten Reaktionsprodukte hervor. Eine endgültige Bestätigung des Strukturvorschlages steht also noch aus !

2.2. 2-Methyl-thiobenzhydrazid (6c)

Wie die ^{13}C-NMR-Daten (Tab. 7, S. 48) lehren, gehen aus der Umsetzung von Benz-phenylhydrazid-chlorid (4d) und p-Nitrobenz-methylhydrazid-bromid (4h) mit 6c die Bis-hydrazonoyl-sulfide 19c und 19f hervor. Bei

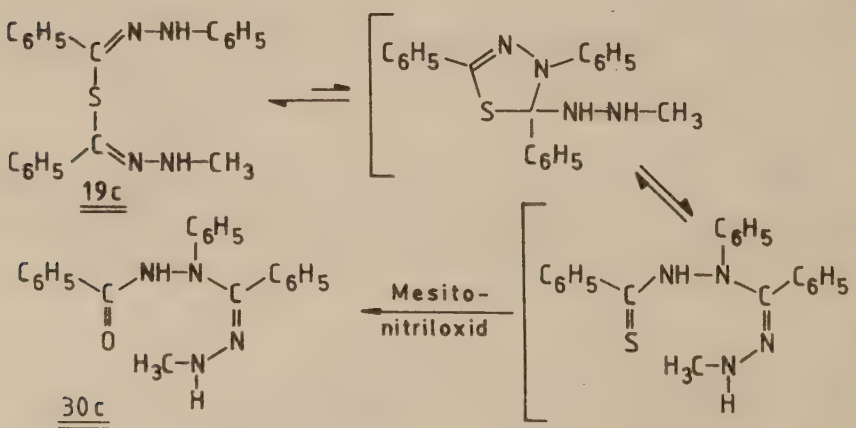
19f liefert auch das ^{1}H-NMR-Spektrum einen zusätzlichen Beweis, da beide Methyl-Signale als Dubletts kommen.

Wie in Schema 5 (S. 16) bereits gezeigt, besitzen die Thiadiazoline 17 die Möglichkeit der Ringöffnung zu Bis-hydrazonoyl-sulfiden 19, so daß folgender Reaktionsweg für die Bildung von 19c und 19f diskutiert werden kann :



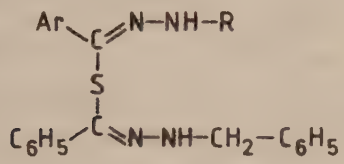
4d	$R, R^1 = C_6H_5$	19c	74 %
4h	$R = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$, $R^1 = CH_3$	19f	81 %

Überraschenderweise lieferte 19c in siedendem Methylenchlorid (Säurespuren?, vgl. die Disk. auf S. 20) mit Mesitonitriloxid (27) 49 % des Benzoyl-hydrazidins 30c.



2.3. 2-Benzyl-thiobenzhydrazid (6g)

Bis-(hydrazono-acyl)-sulfide 19 sind auch das Resultat der Umsetzung von 4d und 4h mit 2-Benzyl-thiobenzhydrazid (6g). Die konstitutionelle

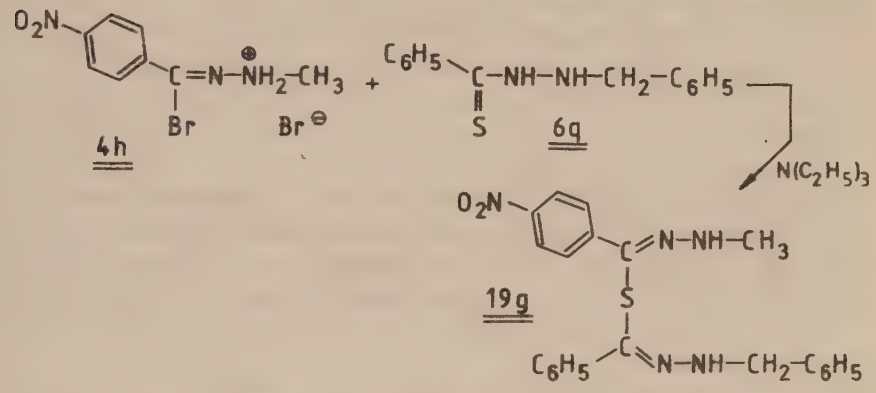


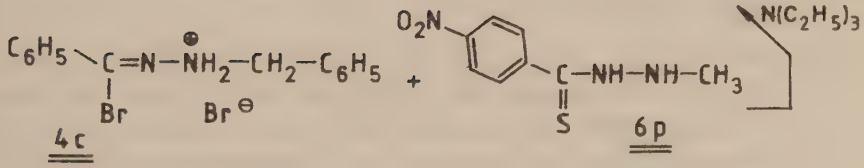
19d : Ar, R = C_6H_5 74 %

19g : Ar = p-NO_2-C_6H_4, R = CH_3 80 %

Zuordnung stützt sich wiederum auf die NMR-Spektren; siehe dazu Disk. S. 47.

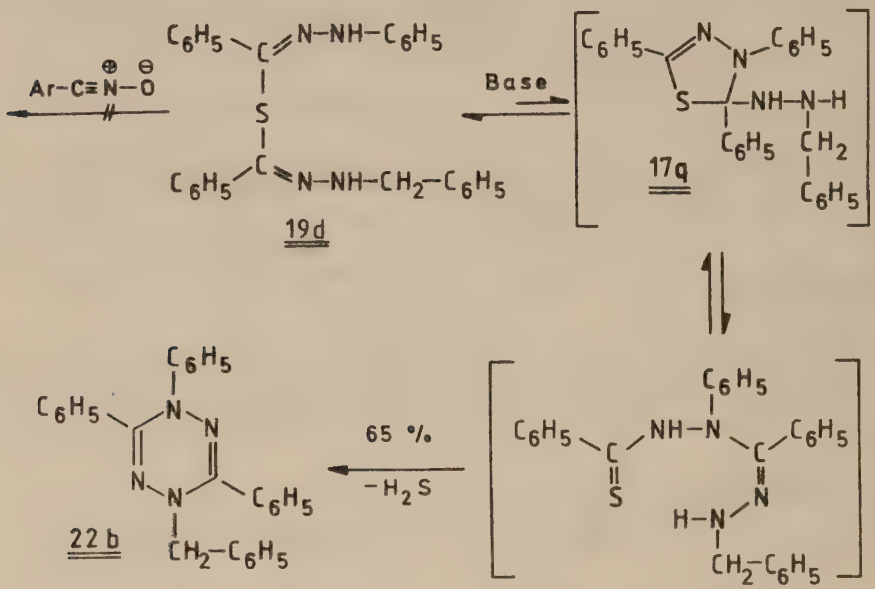
Zu 19g gelangt man ebenso, wenn in den beiden Startkomponenten, Hydrazidhalogenid und Thiohydrazid, die Substituenten wechselweise ausgetauscht werden. So gingen auch aus der Umsetzung von 4c mit 6p 55 % 19g hervor !





Ein klares Resultat erzielte man bei der Einwirkung von Mesitonitriloxid (27).

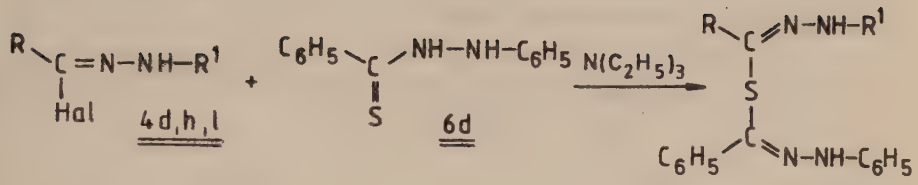
Auch nach 2-stündigem Kochen in Acetonitril wurden 87 % 19d unverändert zurückgewonnen. Überraschenderweise ging jedoch 19d bei mehrtägigem



Aufbewahren mit Morpholin bei Raumtemperatur in das 1.4-Dihydrotetrazin 22b über. Man mag ein basenkatalysiertes Gleichgewicht 19d/17g (einige Analogiefälle sind bekannt) (Lit. 31) diskutieren, aus dem letzten Endes (vgl. Formelschema) in einem irreversiblen Reaktionsschritt das Dihydrotetrazin 22b hervorgeht.

2.4. 2-Phenyl-thiobenzhydrazid (6d)

Die Hydrazidhalogenide 4d, 4h und 4l liefern mit 6d die entsprechenden "Sulfide" 19, deren strukturelle Sicherung mittels ^{13}C-NMR-Spektroskopie gelang; bei 19h wurde zusätzlich das ^{1}H-NMR-Spektrum herangezogen (spektroskopische Daten s. Tab. 7 S. 48). Der Chemismus dieser Reaktionsfolge wurde bereits auf S. 15 ff. diskutiert.



4d , 19e : $R, R^1 = C_6H_5$

4h , 19h : $R = p\text{-}NO_2\text{-}C_6H_4$, $R^1 = CH_3$

4l , 19a : $R = H_3C\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}$, $R^1 = C_6H_5$

19a : 73 %

19e : 91 %

19h : 96 %

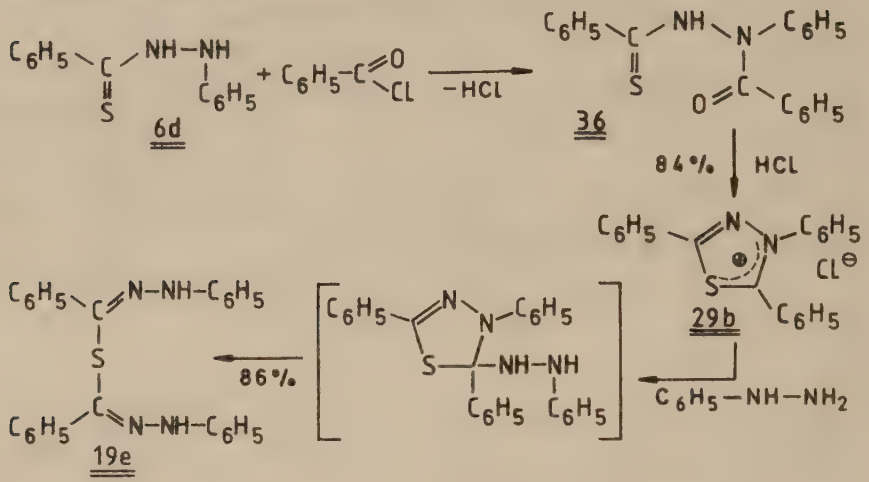
19e kann darüber hinaus auch auf verschiedenen anderen Wegen gewonnen werden : So beschreibt D. H. BARTON (Lit. 62) die Synthese von 19e durch Umsetzung des Hydrazidchlorids 4d mit Natriumsulfid, eine Reaktion, die zweifellos (Lit. 39, 63) über das Thiohydrazid 6d verläuft und somit dem eingangs diskutierten Verfahren entspricht. Gleiches gilt auch für die Bildung von 19e bei der Einwirkung von Thioacet- bzw. Thiobenzamid (Lit. 38) oder N-Phenyl-thioharnstoff (Lit. 64) auf 4d. Analoge Bis-hydrazonoyl-sulfide wurden von M. S. GIBSON bei der Umsetzung verschiedener Hydrazidhalogenide mit Kaliumthioacetat (Lit. 65, 66) sowie 2-Aryl-thiohydraziden mit Sulfonsäure-Derivaten (Lit. 67) beobachtet. Aussagen zur Struktur dieser Sulfide erlaubten das ^{13}C-NMR-Spektrum von 19e sowie Symmetriebetrachtungen auf Grund röntgenographischer Studien (Lit. 68).

Einige der verschiedenen, in der Literatur beschriebenen, Verfahren zur Bereitung von 19e wurden nachgearbeitet; die Identität der Präparate durch IR-Vergleich sichergestellt.

Einen neuartigen Syntheseweg stellt die Benzoylierung des Thiohydrazids 6d zu 36 und dessen Cyclisierung zu 29b dar. Die Umsetzung des Thiadiazoliumsalzes 29b mit Phenylhydrazin lieferte dann (vgl. S. 20) in glatter Reaktion 19e.

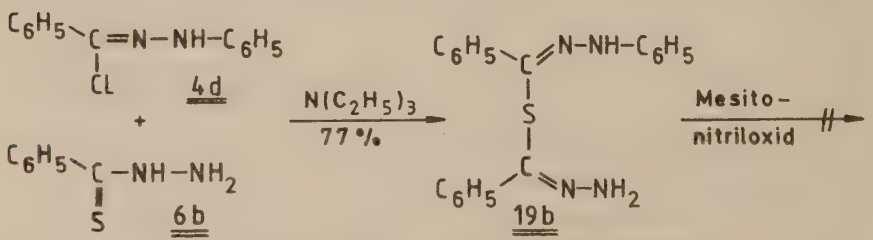
19e geht mit Mesitonitriloxid erwartungsgemäß keine Reaktion ein; selbst nach 2-stündigem Kochen in Acetonitril werden 99 % des Ausgangsmaterials

wieder isoliert. Auch dieser Befund steht im Einklang mit der Bis-hydrazonoyl-sulfid-Struktur.



2.5. Thiobenzhydrazid (6b)

Das unsubstituierte Thiobenzhydrazid (6b) liefert mit 4d das "Sulfid" 19b, was durch das ^{13}C-NMR-Spektrum belegt wird. Auch 19b geht keine Reaktion mit Mesitonitriloxid (27) ein; nach Umsetzung bei Raumtemperatur in Acetonitril oder in siedendem Methylenchlorid erhält man jeweils 73 %



des Ausgangsmaterials wieder. Es mag als überraschend gelten, daß die Umsetzung hier auf der Stufe von 19b stehenbleibt. Zumindest unter der

Annahme eines Durchlaufens der Nitriliminzwischenstufe hätte man via dem 5-Hydrazino-thiadiazolin und dessen anschließender Ringöffnung zum N^2-Thioacyl-hydrazidin unter Verlust von Schwefelwasserstoff das entsprechende 1.4-Dihydro-tetrazin erwarten können.

F. NMR-Daten

1. 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline

Um einen besseren Überblick zu ermöglichen, sind in Tabelle 4 (S. 41 und 42) alle dargestellten 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17, N^2-Thioacyl-hydrazidine 18 und Bis-hydrazonoyl-sulfide 19 zusammengefaßt.

1.1. ^{1}H-NMR-Daten

Vor allem bei den 4-Methyl-Abkömmlingen sind die H-NMR-Spektren aussagekräftig, da auf Grund der Multiplizität des 4-Methylsignals die "Sulfid"-Struktur 19 ausgeschlossen werden kann. Während das fragliche Signal bei den 4-Methyl-thiadiazolinen (17, $R^1 = CH_3$) als Singulett erscheint, kommt es bei den entsprechenden Bis-hydrazonoyl-sulfiden 19 als Dublett, wie auf S. 50 noch zu zeigen ist. Allerdings läßt sich anhand

---

zu Tabelle 4 : 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17, N^2-Thioacyl-hydrazidine 18 und Bis-hydrazonoyl-sulfide 19 aus Hydrazidhalogeniden 4 und Thiohydraziden 6

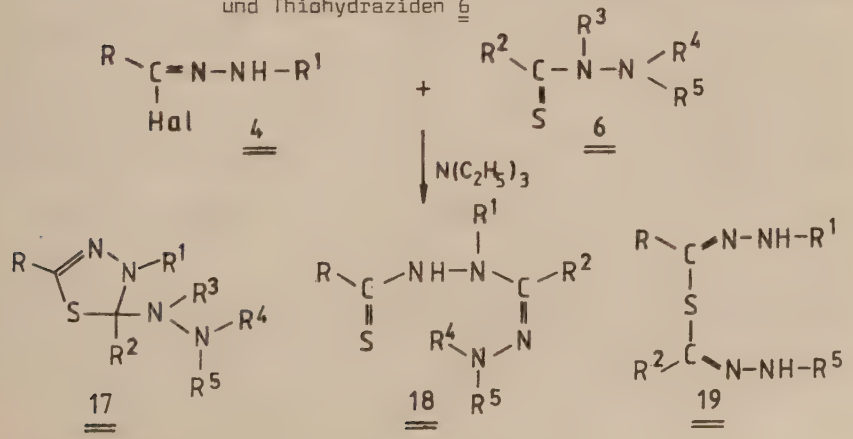


Tabelle 4

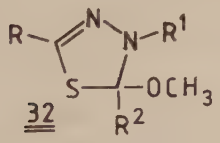
R	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Formel	Ausbe (%)
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	H	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$		17a	49
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	17b	99
CH_3	p-NO_2-C_6H_4	p-Cl-C_6H_4	CH_3	H	CH_3	17c	76
H_3C-C(=O)-	C_6H_5	C_6H_5	H	H	C_6H_5	19a	73
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	H	H	19b	77
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	H	CH_3	19c	74
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	H	C_6H_5-CH_2	19d	74
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	H	C_6H_5	19e	91
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	17d/18c*	76
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	H	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$		17e/18d*	68
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5-CH=		17f	82
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	H	H	17g	91
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	17h	72
C_6H_5	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	C_6H_5	CH_3	H	H	17i	78
C_6H_5	2,4-$(NO_2)_2C_6H_3$	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	H	H	17j	57
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	CH_3	H	H	C_6H_5	17k	89
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	C_6H_5	H	H	CH_3	19f	81
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	C_6H_5	H	H	C_6H_5-CH_2	19g	80
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	C_6H_5	H	H	C_6H_5	19h	96
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	C_6H_5	H	CH_3	CH_3	17l/18a*	80
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	C_6H_5	H	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$		17m/18b*	78
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	p-Cl-C_6H_4	CH_3	H	CH_3	17n	72
p-NO_2-C_6H_4	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	H	H	17o	90

* : Zumindest diese Vertreter liegen im Gleichgewicht mit der Hydrazidin-Form 18 vor; hier ist das Ring/Ketten-Tautomeriegleichgewicht wohl "exakt" nachgewiesen.

dieser Befunde nicht zwischen der Thiadiazolin-Struktur 17 und der Hydrazidin-Struktur 18 unterscheiden, da in beiden Fällen ein Singulett zu erwarten ist. Bei 17k und "17m/18b" liegt das Signal der 4-Methylgruppe bei τ 6,82, bei "17l/18a" kommt es bei τ 6,75. Einen weiteren Hinweis auf das mehrmals erwähnte Gleichgewicht 17 ⇌ 18 bietet das H-NMR-Spektrum von "17m/18b", das neben dem Methyl-Singulett bei τ 6,82 bei etwas tieferem Feld (τ 6,72) ein intensitätsschwaches, weiteres Signal zeigt. Das Intensitäts-Verhältnis der Peaks beträgt 1 : 0,4 und die Integration über beide Signale ergibt die drei Protonen der Methylgruppe. Daß für die Methylfunktion im Spektrum zwei Singuletts erscheinen, weist ebenso wie die chemischen Befunde (S. 30) darauf hin, daß das Produkt von 4h/6f ein Gemisch aus dem Thiadiazolin 17m und dem Thioacyl-hydrazidin 18b darstellt.

Die 4-Methylsignale der 5-Methoxy-Abkömmlinge 32 liegen im gleichen Bereich wie die der erwähnten Thiadiazoline 17.

Tabelle 5 Protonenmagnetische Resonanzsignale von 5-Methoxy-1.3.4-thiadiazolinen 32; $CDCl_3$; TMS als interner Standard; alle verzeichneten Signale erscheinen als Singulett; τ (ppm);

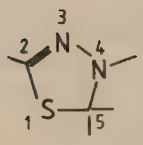


32

R	R^1	τ	R^2	τ_{OCH_3}	Formel
C_6H_5	C_6H_5		C_6H_5	6,68	32a
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	6,93	C_6H_5	6,69	32b
p-NO_2-C_6H_4	CH_3	6,93	p-Cl-C_6H_4	6,65	32c

1.2. ^{13}C-NMR-Daten

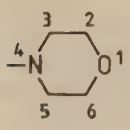
Aussagekräftiger als die Protonenresonanzspektren sind die ^{13}C-NMR-Spektren der Thiadiazoline 17. Wie bereits erwähnt, erscheint zwischen 102,8 ppm



und 113,5 ppm das Signal des quarternären C-Atoms in Position 5 des Thiadiazolin-Rings. Dieses Signal ist ein klarer Beweis für die Existenz der Thiadiazoline 17. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 (S. 45, 46) zusammengefaßt.

Die Daten der zum Vergleich aufgenommenen 5-Amino-thiadiazoline 33b, 33c und 33e stimmen mit denen der 5-Hydrazino-thiadiazoline überein. Genau zugeordnet wurden nur die Signale der quarternären sowie die der Methyl- und Methylen-Kohlenstoffatome, während eine "Identifizierung" im engeren Aromaten-Bereich wegen der Vielzahl der Signale auf Schwierigkeiten stößt. Die Zuordnung der Werte erfolgte entweder auf Grund von Literatur-Daten (Lit. 60, 61) oder durch internen Vergleich.

Bemerkenswert ist, daß das Signal des C^3-Atoms im Morpholin-Ring von 17a gegenüber dem entsprechenden Signal bei 33c um 10 ppm zu niedrigerem Feld verschoben ist. Offenbar bewirkt in 17a der zweite benachbarte Stickstoff diese Tieffeldverschiebung. Auch bei dem, zum Vergleich aufgenommenen, Spektrum des N-Morpholino-thiobenzamids (6f) findet sich das analoge Signal bei 55,6 ppm, also in ähnlichem Bereich.



Interessant ist auch, daß 17d, dessen Thiadiazolin-Struktur aus dem ^{13}C-NMR-Spektrum klar hervorgeht, mit Mesitonitriloxid reagiert, wie auf S. 33 beschrieben wurde. Dieser Befund deutet ein recht mobiles Ring/Ketten-Tautomeriegleichgewicht an, das allerdings weitgehend auf seiten von 17d liegt.

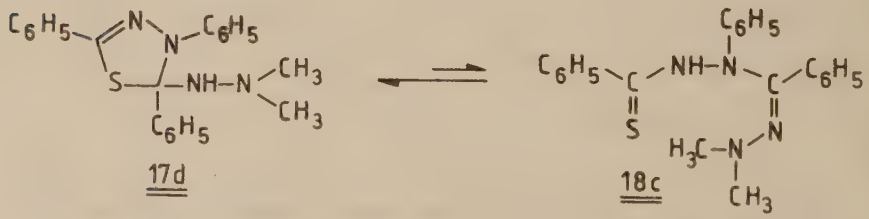
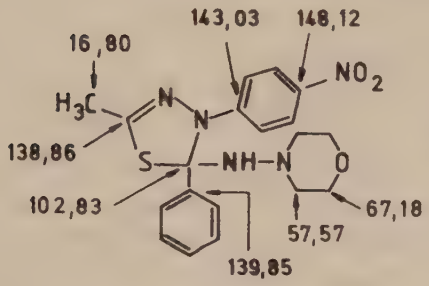
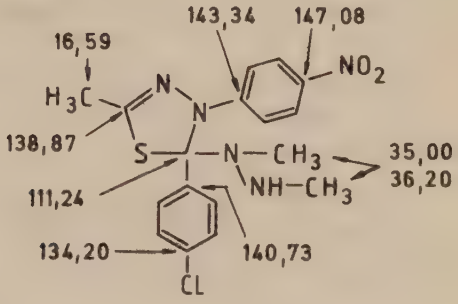


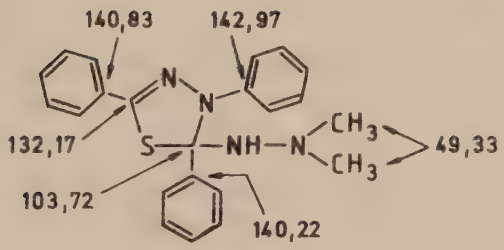
Tabelle 6 ^{13}C-NMR-Daten der 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17 und 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline 33; rauschentkoppelt; $CDCl_3$ als Lösungsmittel; TMS als interner Standard; ppm;



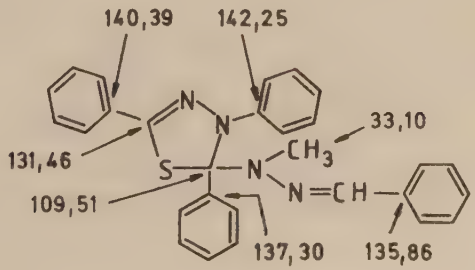
17a



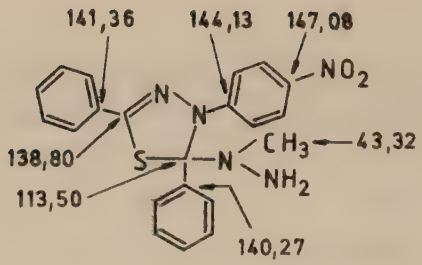
17c



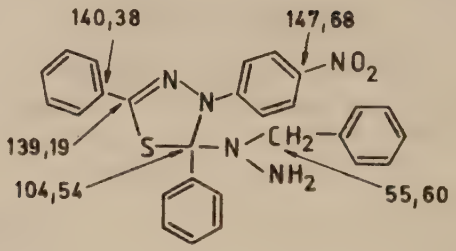
17d



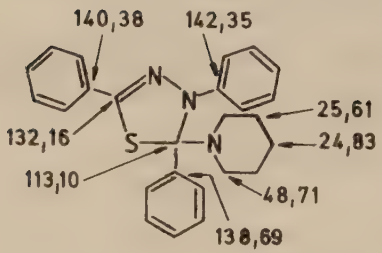
17f



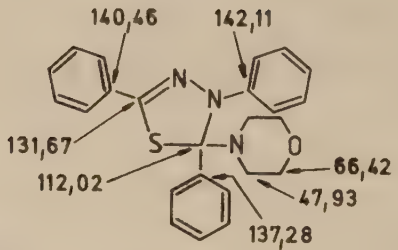
17g



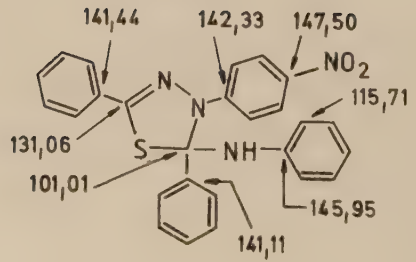
17h



33b



33c



33e

2. Bis-hydrazonoyl-sulfide

Den ^{13}C-NMR-Spektren der Verbindungen vom Typ 19 ist gemeinsam, daß weder das Signal eines quarternären, sp^3-hybridisierten C-Atoms zwischen 102 ppm und 113 ppm, entsprechend dem des C^5-Atoms in den 1.3.4-Thiadiazolinen 17, noch das eines Thiocarbonyl-Kohlenstoffs (Lit. 31, 69) erscheint, wie es für die Hydrazidin-Abkömmlinge 18 zu erwarten wäre. So erwies sich die ^{13}C-NMR-Spektroskopie als nützliches Hilfsmittel zur Strukturermittlung. Die Meßdaten sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

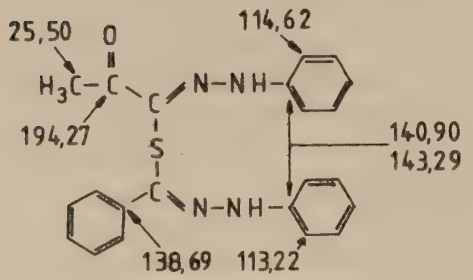
Das Signal des "Hydrazon-C-Atoms" konnte nur beim symmetrischen Vertreter 19e beobachtet werden. Bei den anderen Abkömmlingen ist die entsprechende Absorption offensichtlich in den Aromaten-Bereich "hineingerutscht", in dem eine eindeutige Zuordnung wegen der Vielzahl der Banden kaum mehr möglich ist.

19f und 19g zeigen kein Signal zwischen 113 ppm und 114 ppm. Da nur diese beiden Vertreter keine Anilin-Gruppierung besitzen, konnten Signale im fraglichen Bereich bei anderen 19-Abkömmlingen dem "ortho"-Kohlenstoff im entsprechenden Benzolring zugeordnet werden. Die Literatur (Lit. 60) führt für den ortho-Kohlenstoff in Anilin den Wert 116,1 ppm auf. Durch die Teilentkopplung der Spektren von 19d, 19e und 19h wurde zudem deutlich, daß die Signale bei 113 - 114 ppm wie bereits erwähnt den "ortho"-C-Atomen der Anilin-Gruppierung und nicht etwa quarternären C-Atomen entsprechen, also nicht identisch sind mit jenen der C^5-Atome der 1.3.4-Thiadiazoline 17, die ja zum Teil im gleichen Bereich kommen.

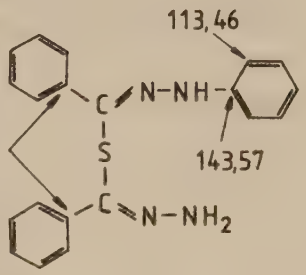
Die Literatur (Lit. 60) gibt für C^1 in Anilin 147,7 ppm an und für C^1 in Nitrobenzol 148,1 ppm. Bei 19 liegen die Werte für die entsprechenden Kohlenstoffe in diesem Bereich, in Übereinstimmung mit analogen Signalen bei den 1.3.4-Thiadiazolinen 17. Den Erwartungen entspricht auch die Absorption des Carbonyl-Kohlenstoffs in 19a mit 194,27 ppm.

Die Zahl der quarternären C-Atome in 19e schließt auch die alternative Formulierung 37 aus. Gemäß Formulierung 37 ($R - R^3 = C_6H_5$) dürften im ^{13}C-NMR-Spektrum der fraglichen Verbindung nur die Signale von zwei verschiedenen quarternären C-Atomen erscheinen. Tatsächlich beobachtet man jedoch deren drei, wie durch eine teilentkoppelte Aufnahme deutlich

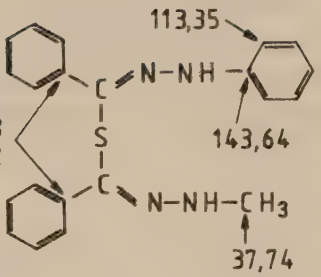
Tabelle 7 ^{13}C-NMR-Daten der Bis-hydrazonoyl-sulfide 19; rauschentkoppelt; $CDCl_3$ als Lösungsmittel; TMS als interner Standard; ppm;



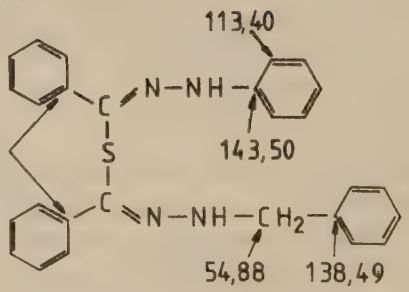
19 a



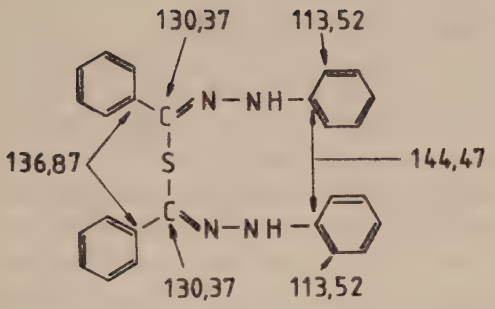
19 b



19 c

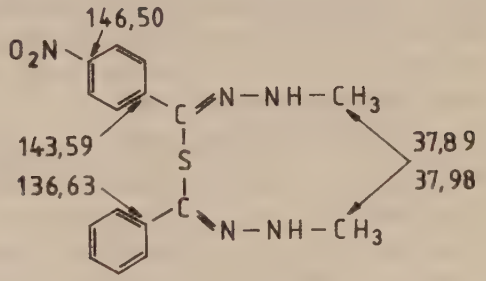


19 d

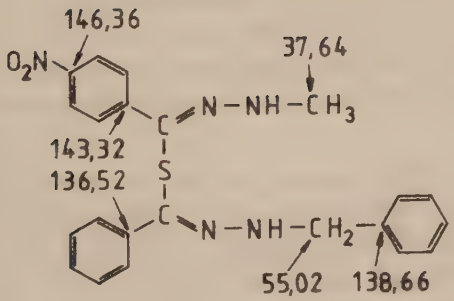


19e

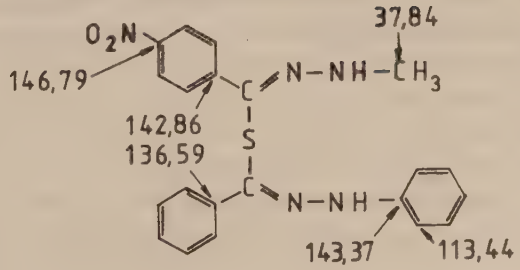
d^6- DMSO als Lösungsmittel



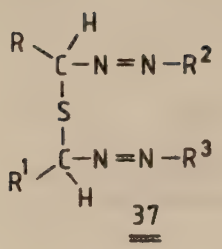
19f



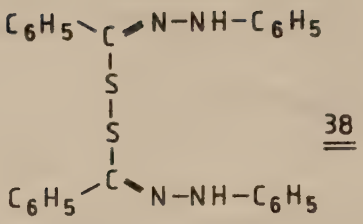
19g



19h



37



38

bewiesen wurde. Analoges fand BARTON (Lit. 62) im ^{13}C-NMR-Spektrum des Disulfids 38, in dem ebenfalls die Signale von drei verschiedenen quarternären C-Atomen zu erkennen waren, was wiederum eine 37-analoge Formulierung für 38 ausschließt.

Bei 19f, 19g und 19h wurden zusätzlich noch die ^{1}H-NMR-Spektren zur strukturellen Sicherung herangezogen. Die Kopplung der Methyl-Protonen mit dem NH-Proton ist ein sicherer Beweis für die "Sulfid"-Struktur 19 und schließt zusätzlich Formulierung 37 ebenfalls aus (die genauen ^{1}H-NMR-Daten sind bei den jeweiligen Verbindungen im experimentellen Teil angegeben). Die Signale der NH-Methyl-Funktionen kommen als Multipletts zwischen τ 3,46 und 4,04. Zusatz von D_2O bringt diese Signale zum Verschwinden, während die der Alkylgruppen nunmehr als Singuletts erscheinen. Diese Befunde bedeuten eine zusätzliche Stütze für den Strukturvorschlag 19.

Erwähnt sei, daß bei 19f die beiden NH-Protonen und auch die Methyl-Gruppen nicht bei völlig gleichem Feld absorbieren. Auch im ^{13}C-NMR-Spektrum machte sich die unterschiedliche chemische Umgebung der beiden Methylhydrazinofunktionen durch zwei Signale ($\Delta\tau$ = 0,09 ppm) bemerkbar. Ob diese spektroskopischen Befunde einen Hinweis auf eine bevorzugte Konfiguration von 19f bieten, sei dahingestellt.

III. 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline, Darstellung und Reaktionen

Ganz ähnliches Verhalten wie die 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17 sollten auch die 5-Amino-Abkömmlinge 33 zeigen. Deshalb wurden einige Vertreter zum Vergleich hergestellt. Ihre Gewinnung gelingt in analoger Weise durch Umsetzung von Hydrazid-halogeniden 4 mit Thioamiden in Gegenwart von Triethylamin. HUISGEN (Lit. 34) und WOLKOFF (Lit. 42) berichten übereinstimmend, daß bei Verwendung von tertiären Thioamiden nur Verbindungen des Typs 33 als Produkte entstehen. Als Reaktionsmechanismus kommt eigentlich nur eine 1,3-Dipolare Cycloaddition des Thioamids an das intermediär gebildete Nitrilimin 16 in Frage, wie schon von HUISGEN formuliert (Lit. 34).

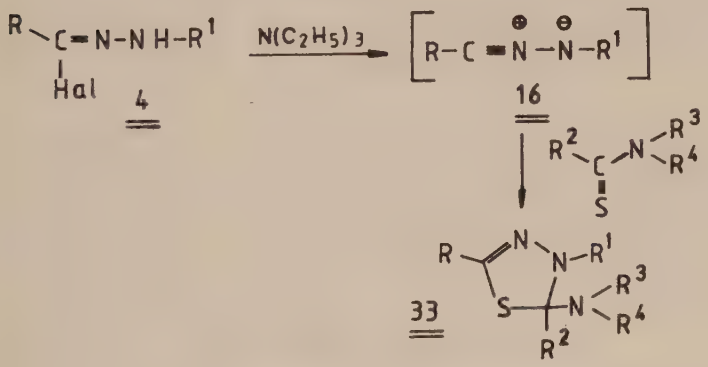
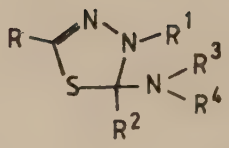


Tabelle 8 zeigt die so dargestellten 5-Amino- 1.3.4-thiadiazoline 33 (S. 52). Die ^{13}C-NMR-Daten für 33b, 33c und 33e finden sich in Tabelle 6 (S. 45 ff.).

Einen etwas überraschenden Verlauf nahm die Umsetzung von 4h mit Thioacetpiperidid (39). Man isolierte eine Verbindung, deren analytische und spektroskopische Daten nicht mit denen des erwarteten 5-Piperidino-1.3.4-thiadiazolins 33g im Einklang stehen. Das Molekulargewicht deutet auf ein Dimeres des durch Eliminierung von Piperidin aus 33g entstandenen 5-Methylen-Abkömmlings 40. Eine genaue strukturelle Klärung des Umsetzungsproduktes von 4h mit 39 steht bislang noch aus. Über möglicherweise analoge Dimerisierungen in der Reihe der 5-Methylen-oxadiazoline

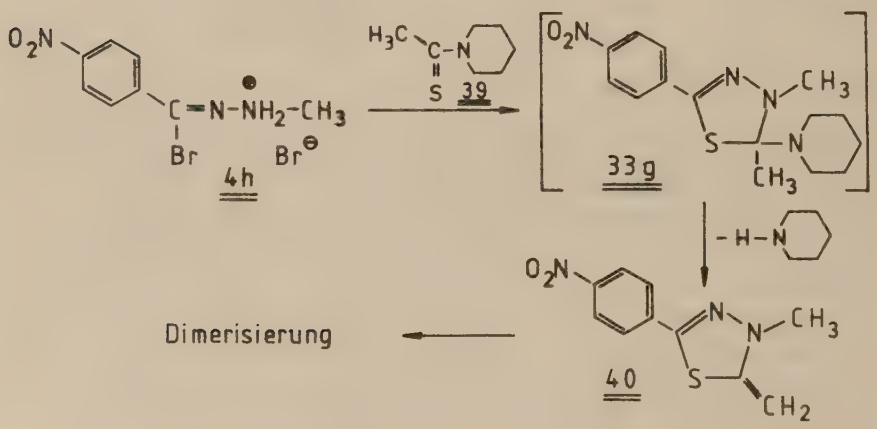
Tabelle 8 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline 33



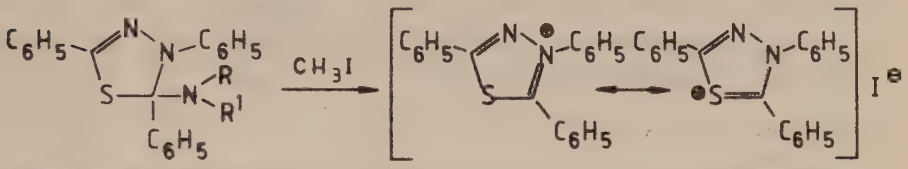
33

R	R^1	R^2	R^3	R^4	Formel	Ausbeute (%)
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5	33a	54
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$-(CH_2)_5-$		33b	75
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$		33c	95
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	CH_3	$-(CH_2)_5-$		33d	67
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	H	C_6H_5	33e	92
p-NO_2-C_6H_4	C_6H_5	C_6H_5	$-(CH_2)_5-$		33f	92

berichteten BOYD bzw. SCHEROWSKY et al. (Lit. 70).

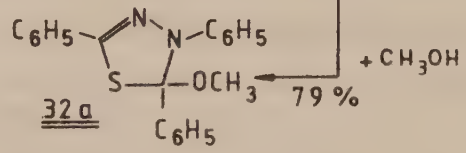


5-Alkoxy- und 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline reagieren mit Elektrophilen schon unter milden Bedingungen zu Thiadiazoliumsalzen 29 (Lit. 31, 34). So führte auch die Umsetzung der 5-Amino-Abkömmlinge 33a und 33b mit Methyliodid in hohen Ausbeuten zu 29c.



33a : $R = CH_3$, $R^1 = C_6H_5$
33b : $R, R^1 = -(CH_2)_5-$

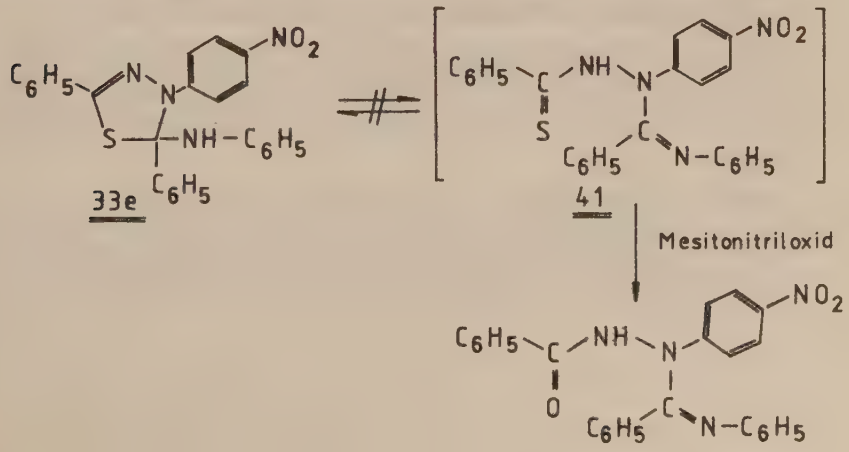
29c 63 % aus 33a
88 % aus 33b



32a

Über 29c verläuft auch die Umsetzung von 33a zum Methoxy-Abkömmling 32a (79 %) (Lit. 34). Weder mit Methyliodid noch mit Methanol ließ sich der 2-(p-Nitrophenyl)-Vertreter 33f umsetzen. Selbst nach 8-stündiger Einwirkung von siedendem Methylalkohol wurden 98 % der Startkomponente unverändert zurückgewonnen. Zwar läßt sich eine Destabilisierung des Thiadiazoliumions 29 durch die p-Nitrogruppe voraussehen - das Ausmaß dieses Effektes überrascht trotzdem.

Wie auf S. 30 ff. diskutiert stehen verschiedene 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17 mit den acyclischen Thioacyl-hydrazidinen 18 im



33e

41

Gleichgewicht und reagieren demgemäß mit Mesitonitriloxid (27) zu den Acyl-Derivaten 30. Auch bei 33e (R^3= H) sollten die "formalen" Voraussetzungen für eine analoge Reaktionsfolge gegeben sein. Im Experiment konnte allerdings keinerlei Reaktion mit dem Nitriloxid 27 beobachtet werden. Wiederum mag die p-Nitrophenyl-Funktion, hier in 4-Stellung des Thiadiazolin-Ringgerüsts, verantwortlich sein; die Ausbildung einer merklichen positiven Partialladung im Übergangszustand 33e ⟶ 41 erscheint möglich.

IV. Zur Umsetzung von 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-salzen mit Hydrazinen

A. Präparative Möglichkeiten

Die Umsetzung der Methylthio-thiadiazoliumsalze 10 mit Hydrazin-Abkömmlingen wurde bereits früher (S. 3 und 17) eingehend diskutiert. Wie in Schema 8 (S. nochmals skizziert, gelangt man in Abhängigkeit von der Struktur der Reaktionspartner zu 4-Amino-triazolium-thiolaten 23, Dihydrotetrazin-thionen 24 oder aber Thiadiazolin-on-hydrazonen 26.

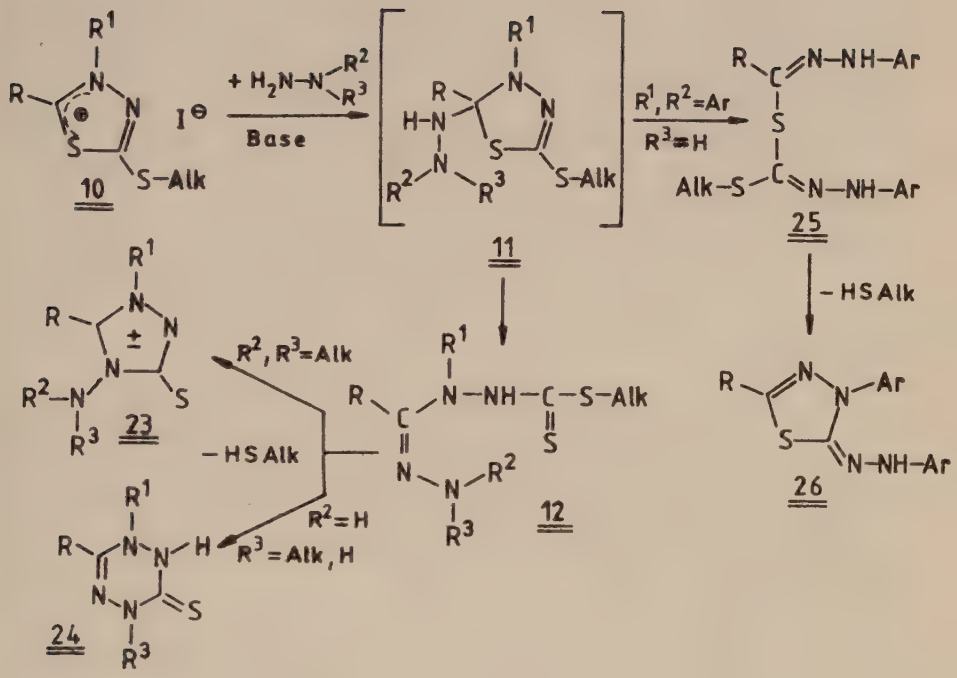
Im Rahmen vorliegender Arbeit sollte versucht werden, einige der notorisch labilen N^2-Alkylthio-thiocarbonyl-N^4-dialkyl-hydrazidine (12; R^2, R^3= Alk) in Substanz zu isolieren. Darüber hinaus galt es zu prüfen, ob durch Variation der Liganden in den N^4-Aryl-Abkömmlingen von 12 (R^2= Ar, R^3= H) eine Cyclisierung zu 23 anstelle der normalerweise beobachteten Thiadiazolin-Derivate 26 zu erreichen war.

B. Zur Darstellung der 2-Alkylthio-thiadiazolium-iodide

Da die benötigten Methylthio-thiadiazoliumsalze 10 generell durch S-Alkylierung mesoionischer Thiadiazolium-thiolate 9 bequem zugänglich sind, bedarf eigentlich nur deren Herstellung nochmals einer kurzen Diskussion.

Wie schon auf S. 4 diskutiert bietet die Umsetzung der Thiohydrazide 6 mit Schwefelkohlenstoff einen im allgemeinen sehr leicht gangbaren Weg zur Bereitung der verschiedensten Thiadiazolium-thiolate 9. Nur

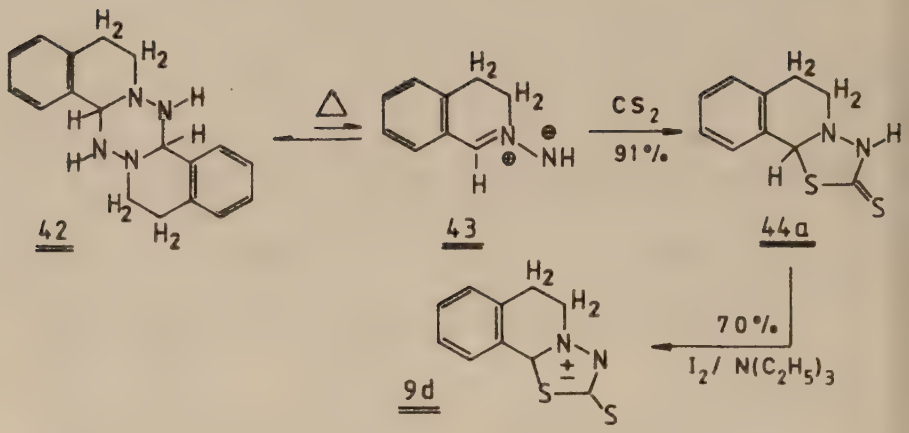
Schema 8



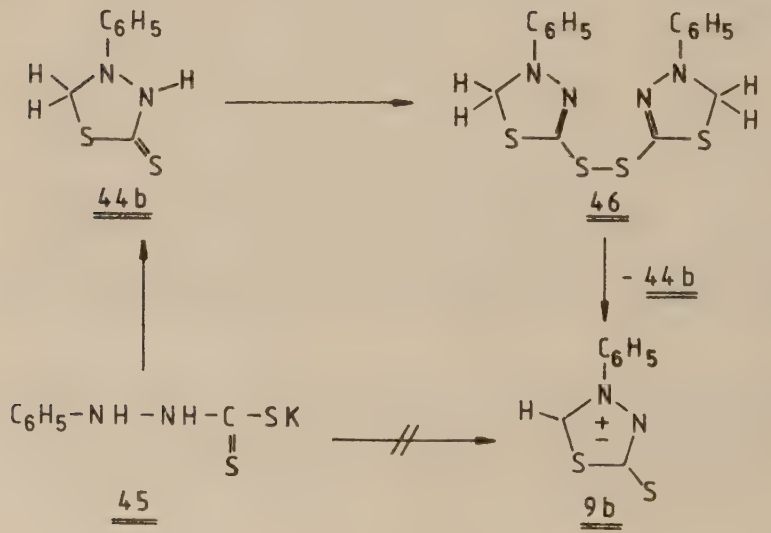
in einigen Fällen wurde von diesem Standardverfahren abgewichen :

3.4-Dihydro-isochinolin-N-imin (43), mit dem "Kopf-Schwanz-Dimeren" 42 im thermischen Gleichgewicht stehend, vereinigte sich mit Schwefelkohlenstoff zum tricyclischen Thiadiazolidinthion 44a, das sich mit Iod/Triethylamin zum mesoionischen Heterocyclus 9d dehydrieren ließ (Lit. 71).

Da Phenyl-thioformhydrazid unbekannt ist, versuchte man - leider vergeblich -, das nach BUSCH (Lit. 16b) aus dem Kaliumsalz der 2-Phenyldithiocarbazinsäure (45) und Formaldehyd bereitete 4-Phenyl-1.3.4-thiadiazolidin-2-thion (44b) gleichfalls mit Iod/Triethylamin zum



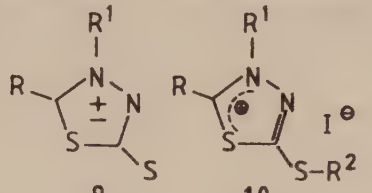
4-Phenyl-1.3.4-thiadiazoliumthiolat 9b zu dehydrieren. Da sich 45 auch mit Ortho-ameisensäure-ethylester nicht zu 9b cyclisieren ließ, wurde 44b schließlich nach BUSCH (Lit. 16b) zum Disulfid 46 oxidiert, das schon unter milden Bedingungen zu 9b (und 44b) disproportionierte.



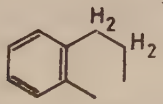
Bei der Darstellung des 4-Methyl-thiadiazoliumthiolats 9a erwies es sich als bequemer, auf das relativ schwierig zugängliche 1-Methyl-thioformhydrazid (Lit. 31) zu verzichten und direkt N-Formyl-N-methyl-hydrazin mit Schwefelkohlenstoff zu cyclisieren (Lit. 17), wobei die bescheidene Ausbeute von 41 % durchaus in Kauf genommen werden konnte.

Die Alkylierung der Thiadiazoliumthiolate 9 mit Methyl- bzw. Ethyliodid lieferte dann die in Tabelle 9 zusammengestellten 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazoliumiodide 10.

Tabelle 9 Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate 9 und 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazoliumiodide 10

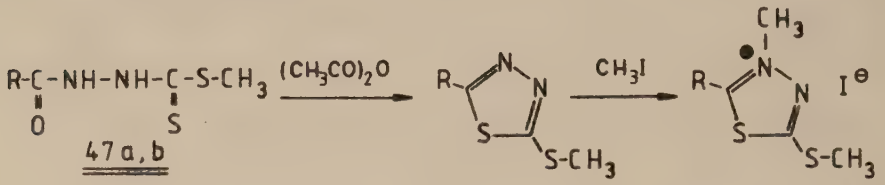


9 10

R	R^1	R^2	Formel	Ausbeute (%)	Formel	Ausbeute (%)
H	CH_3	CH_3	9a	41	10a	98
H	C_6H_5	CH_3	9b	36	10b	81
CH_3	CH_3	CH_3			10c	59
		CH_3	9d	70	10d	99
C_6H_5	C_6H_5-CH_2	CH_3	9e	45	10e	86
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	9f	86	10f	98
C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5			10g	92
C_6H_5	p-NO_2-C_6H_4	CH_3	9h	41*	10h	97
C_6H_5	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	9i	83*	10i	98
p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	9j	72	10j	99
p-Cl-C_6H_4	CH_3	CH_3	9k	76	10k	96

* : Bezogen auf das entsprechende Hydrazid

Einen alternativen Weg zu 10c bot die Cyclisierung von 2-Acetyl-dithiocarbazinsäure-methylester (47b) mit Acetanhydrid zum 5-Methyl-2-methylthio-1.3.4-thiadiazol, das sich dann mit Methyliodid in 4-Stellung alkylieren ließ. In ganz analoger Weise war auch 10a zugänglich, doch erwies sich die Ausbeute (10 % über beide Stufen) hier als wenig attraktiv.



47a,b

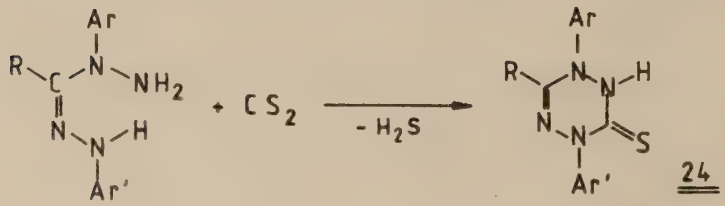
10a : R=H , 10 %

10c : R=CH_3, 33%

C. Dihydrotetrazin-Derivate

Bereits 1903 gewann M. BUSCH (Lit. 16a) durch Umsetzung des Thiadiazoliumsalzes 10f mit Hydrazinhydrat den 1.6-Diphenyl-Abkömmling (damals noch als Thiol formuliert) als ersten Vertreter der 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione 24. Die meisten der sonst in der älteren Literatur beschriebenen Tetrazin-thione erwiesen sich als Amino-triazol-Abkömmlinge (Lit. 72).

Wie bereits auf S. 55 geschildert bewährte sich die Reaktion von Thiadiazoliumsalzen 10 mit Monoalkylhydrazinen als allgemein anwendbares



24

Verfahren zur Synthese einer breiten Palette von Tetrazin-thionen (24, R^3= Alkyl). Zu den Diaryl-Vertretern (24, R^1, R^3= Aryl) gelangte man im Münchener Arbeitskreis durch Umsetzung der entsprechenden $N^1.N^4$-Diaryl-benzhydrazidine mit Schwefelkohlenstoff in siedendem Acetonitril(Lit. 30).

Tabelle 10 zeigt die im Rahmen vorliegender Arbeit aus Thiadiazoliumiodiden 10 und Monoalkylhydrazinen dargestellten Tetrazinthione 24 (vgl. Schema 8 S. 55) und deren ^{1}H-NMR-Signale.

Die ^{1}H-NMR-Daten entsprechen denen der Literatur (Lit. 15) und stehen mit dem Strukturvorschlag 24 im Einklang. Vor allem die Signale der N-Methyl-Vertreter erlauben eindeutige Aussagen. Während die 1-Methylgruppe der Tetrazinthione bei τ 7,16 - 7,21 absorbiert, in Lit. 15 ist τ 7.08 - 7,20 angegeben, finden sich die analogen Signale der N-Aminotriazoliumthiolate 23, deren Entstehung wie auf S. 55 gezeigt prinzipiell ebenfalls möglich wäre, bei deutlich niedrigerem Feld, etwa bei τ 6,25. Analoges kann man bei 1-Benzyl-Abkömmlingen beobachten. Während das Signal der Benzyl-Methylengruppe von 24c bei τ 5,96 erscheint, liegen die analogen Signale der Triazoliumthiolate 23 bei τ 4,84 (s. S. 67). Auch die 4-Methylsignale bestätigen die Tetrazinthion-Struktur, da sie auf Grund der Anisotropie der Thiocarbonylgruppe und der Thioamidresonanz bei merklich tieferem Feld absorbieren (τ 6,33 - 6,43; Lit. 15: τ 6,33 - 6,56). Diese Daten entsprechen denen zahlreicher cyclischer N-Methyl-thioamide (Lit. 73, 74).

Die Methylierung von 24j führt in bekannter Weise (Lit. 15) zum Methylthio-Abkömmling 48a. Während im NMR-Spektrum die Lage des 1-Methyl-Signals etwa gleich bleibt, wird das Signal der 4-Benzylgruppe zu höherem Feld

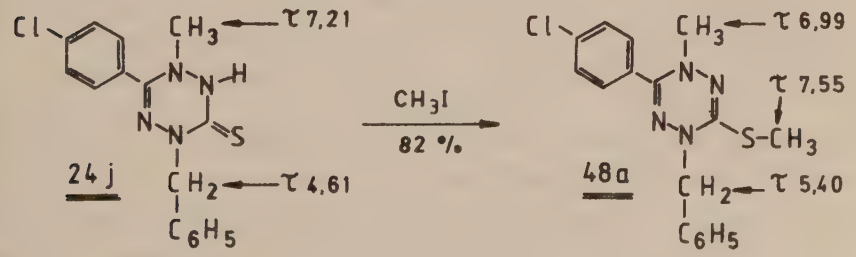
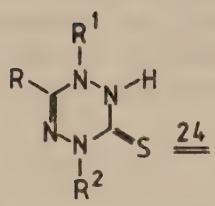
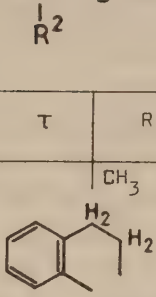


Tabelle 10 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione 24 und deren protonenmagnetische Resonanzsignale; $CDCl_3$; TMS als interner Standard; τ (ppm);



24

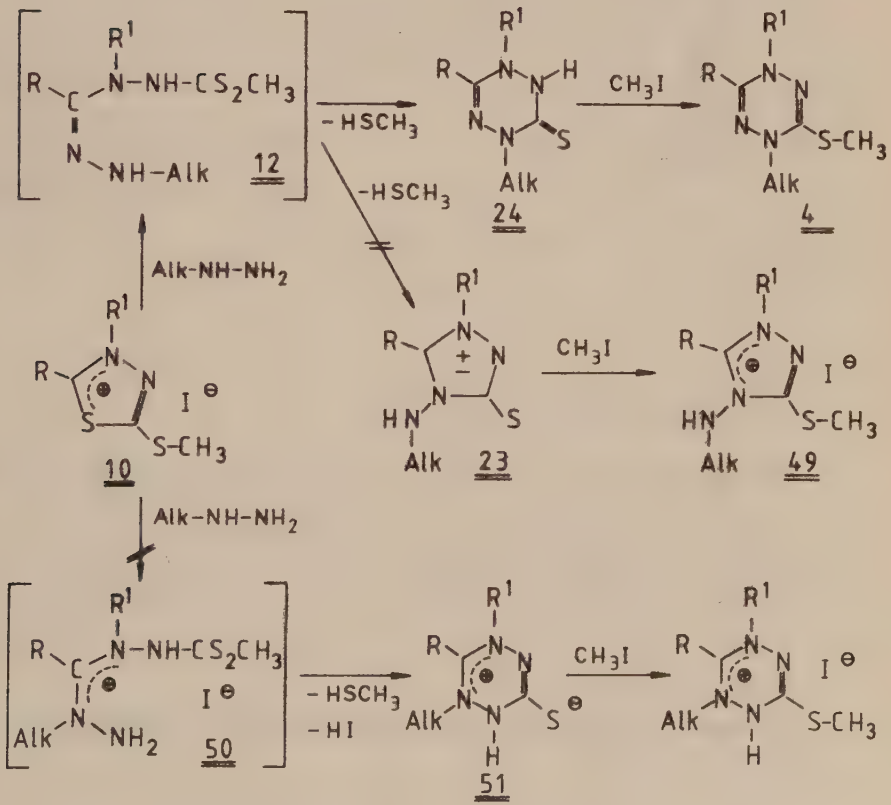
R	τ	R^1	τ	R^2	τ	Formel	Ausbeute (%)
H		CH_3		C_6H_5-CH_2		24a	30
				CH_3	6,43	24b	70
C_6H_5		C_6H_5-CH_2	5,96	C_6H_5-CH_2	4,79	24c	66
C_6H_5		C_6H_5		CH_3	6,34	24d	91
C_6H_5		C_6H_5		C_6H_5-CH_2		24e	63
C_6H_5		p-CH_3O-C_6H_4	6,34	CH_3	6,34	24f	91
			6,48*		6,85*	24f	
C_6H_5		p-CH_3O-C_6H_4	6,31	C_6H_5-CH_2	4,56	24g	72
p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4	6,97	C_6H_5		CH_3	6,35	24h	68
p-Cl-C_6H_4		CH_3	7,16	CH_3	6,33	24i	78
p-Cl-C_6H_4		CH_3	7,21	C_6H_5-CH_2	4,61	24j	45

*: Dieses Spektrum wurde in Benzol aufgenommen, um die beiden, in $CDCl_3$ an gleicher Stelle erscheinenden Signale zu trennen.

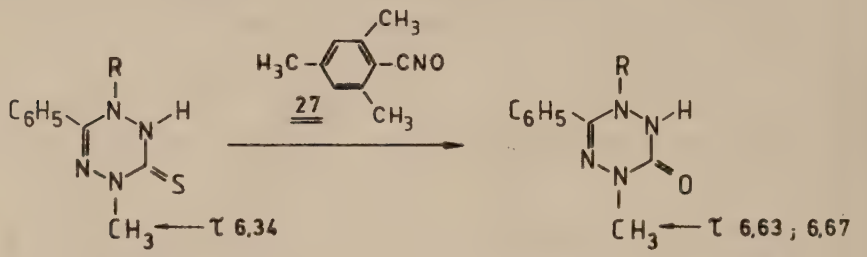
verschoben, was auf das Erlöschen der Thioamidresonanz und das Verschwinden der anisotropen Thiocarbonylgruppe zurückzuführen ist.

Die Bildung des ladungsfreien Methylthio-Abkömmlings 48a stellt nochmals ein Argument für die Tetrazinthion-Struktur der Startkomponente 24j dar:

Ein Ringschluß der auf dem Wege zu 24 durchlaufenen Hydrazidin-Zwischenstufe 12 zu den mesoionischen Amino-triazoliumthiolaten 23 ist indiskutabel, da deren Alkylierung stets kationische S-Alkyl-Derivate 49 liefert (Lit. 15, 31). Die theoretisch ebenfalls denkbare inverse Orientierung der Hydrazin-Komponente bei der Reaktion von 10, die über 50 zum Betain 51 führen würde, ist aus den gleichen Gründen auszuschließen; auch hier wäre das Alkylierungsprodukt kationischer Natur.



Eine nur leichte Verschiebung des 4-Methyl-NMR-Signals zu höherem Feld verursacht erwartungsgemäß die Überführung der Tetrazinthione 24 in die Oxoabkömmlinge 52, die mit Mesitonitriloxid (27) in sehr guten Ausbeuten gelingt. Der Chemismus dieser Reaktionsfolge wurde bereits auf S. 21 diskutiert.



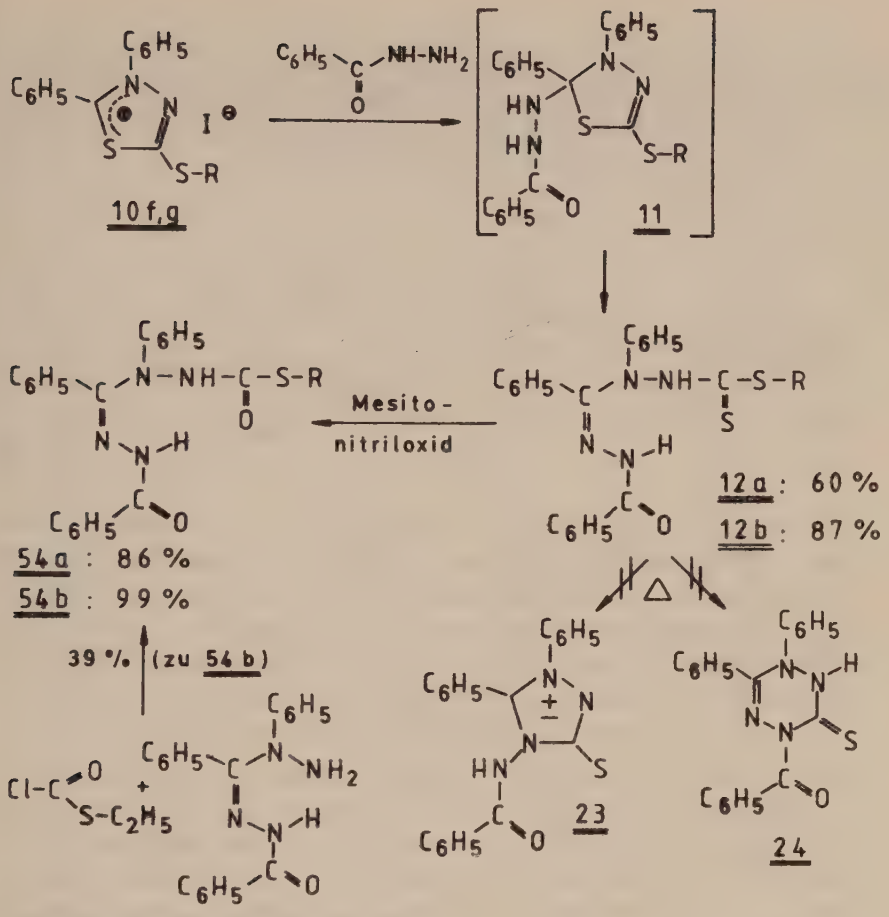
24 d,f

52 a : R=C_6H_5 , 92 %

52 b : R=p-CH_3O-C_6H_4 , 92%

D. Benzhydrazid als Reaktionspartner

Konnten bei der Reaktion von 10 mit Monoalkylhydrazinen erwartungsgemäß die Zwischenstufen 12 nicht isoliert werden, so gelingt dies bei Verwendung von Benzhydrazid. "Dank" verminderter Nucleophilie der Stickstoff-Funktionen war selbst in siedendem Isopropanol keine Cyclisierung zu erzielen. Die Dithioester lassen sich mit Mesitonitriloxid (27) in guten Ausbeuten in die Oxoabkömmlinge 54 überführen. 54b konnte durch Acylierung von N^4-Benzoyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin mit Chlorthiolameisensäure-S-ethylester auch auf unabhängigem Wege synthetisiert werden.

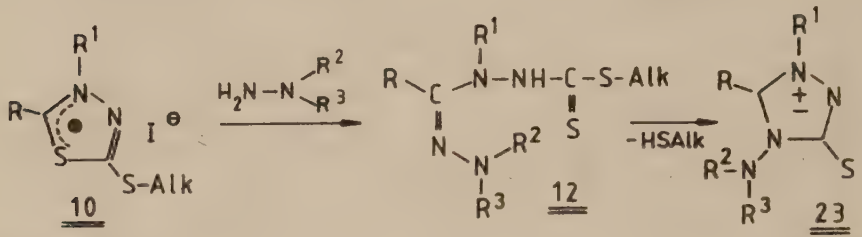


10 f , 12 a , 54 a : R = CH_3 ; 10 g , 12 b , 54 b : R = C_2H_5

E. Reaktion der Thiadiazoliumsalze mit N.N-Dialkyl-hydrazinen

Läßt man überschüssiges N.N-Dialkylhydrazin in siedendem Ethanol auf 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide 10 einwirken, so gelangt man unter Freisetzung von Alkylmercaptan zu mesoionischen 4-Amino-

1.2.4-triazolium-3-thiolaten 23 (Lit. 15). Im Zuge vorliegender Arbeit wurden diese Umsetzungen bei Raumtemperatur unter Zugabe von Triethylamin durchgeführt, um nach Möglichkeit die Zwischenstufe 12 zu isolieren, was auch in einigen Fällen gelang.

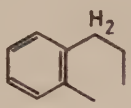


Erfreulicherweise fielen die Reaktionsprodukte im allgemeinen direkt in analysenreiner Form an, denn die Alkylthio-thiocarbonyl-hydrazidine 12c-f erwiesen sich erwartungsgemäß als ausgesprochen labil: Bereits beim Umkristallisieren trat weitgehend Cyclisierung zu 23 ein. Direkt zu diesen Alkylamino-triazoliumthiolaten führt, wie bereits oben kurz erwähnt, die Umsetzung der Komponenten in siedendem Ethanol. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefaßt (S. 65).

Soweit die 2-Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäure-ester 12 in Substanz isolierbar sind, lassen sie sich mit Mesitonitriloxid (27) unter milden Bedingungen in die Oxo-Abkömmlinge 54 überführen (Chemismus s. S. 21), die bereits in siedendem Isopropanol zu den 4-Dialkylamino-1.2.4-triazolium-3-olaten 55 cyclisieren. Noch bequemer gelangt man zu diesen Heterocyclen durch Umsetzung der Thiolate 23 mit Mesitonitriloxid. Die verschiedenen Reaktionspfade sind in Schema 9 (S. 66) nochmals zusammengefaßt; die Versuchsergebnisse finden sich gleichfalls in Tabelle 11.

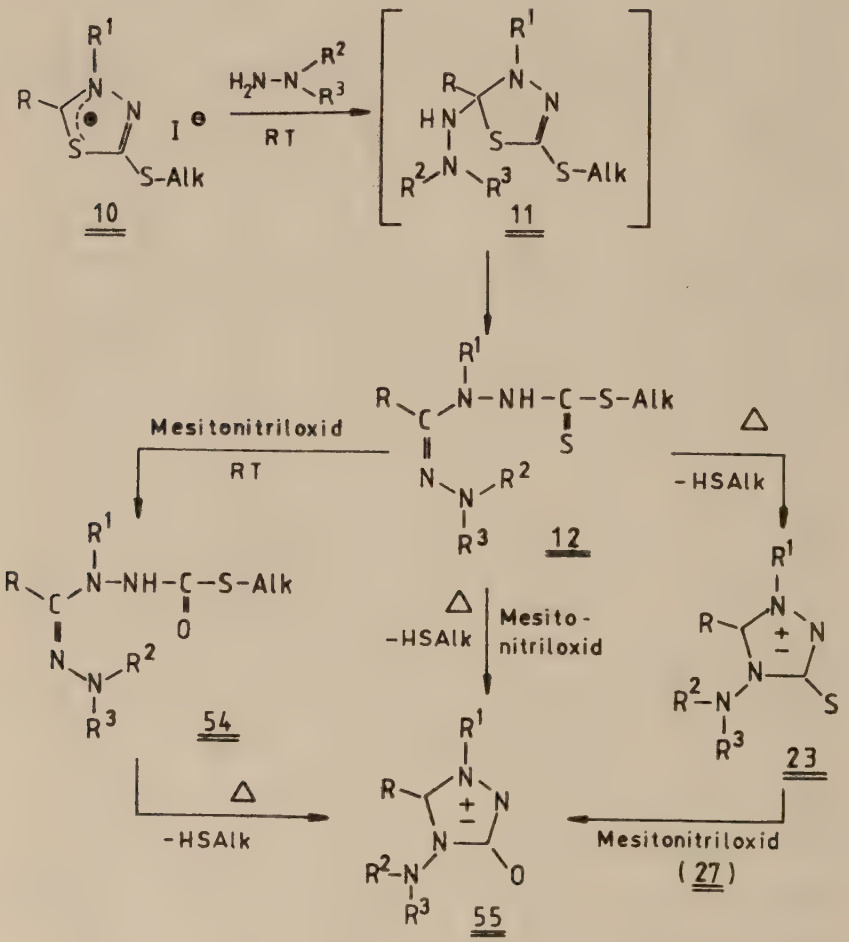
Nicht unerwähnt bleiben soll eine interessante Eigenschaft von 23h, das beim Umkristallisieren aus Isopropanol oder Benzol pro Mol jeweils ein halbes Mol des Lösungsmittels aufnimmt. Die Werte der Verbrennungsanalysen und die NMR-Befunde zeigen dies deutlich. So erscheint im NMR-Spektrum einer Probe von 23h, die aus Isopropanol umkristallisiert wurde bei τ 8,79 das Dublett der Methyl-Protonen des Isopropanols, allerdings erwartungsgemäß mit nur halber Intensität, wie aus der Integration des

Tabelle 11 N^2-(Alkylthio)-thiocarbonyl-hydrazidine 12, 4-Dialkylamino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 23 und die Umsetzungsprodukte mit Mesitonitriloxid, 54 und 55.

Edukt	R	R^1	R^2	R^3	Alk	Produkt	Ausbeu (%)
10d			CH_3	CH_3		23b	98
10e	C_6H_5	C_6H_5-CH_2	CH_3	CH_3		23d	46
10f	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	12c	85
12c	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	54c	88
10g	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5	12d	87
12d	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3	C_2H_5	54d	88
10f	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3		23e	85
12d						23e	23
54d	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	CH_3		55c	91
54c						55c	33
10f	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$		CH_3	12e	96
12e	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$		CH_3	54e	84
12e	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$			23f	71
12e	C_6H_5	C_6H_5	$(CH_2)_2$-O-$(CH_2)_2$			55d	43
10i	C_6H_5	p-CH_3O-C_6H_4	CH_3	CH_3		23h	62
10j	p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3	12f	71
10j	p-$(CH_3)_2N$-C_6H_4	C_6H_5	CH_3	CH_3		23i	72
10k	p-Cl-C_6H_4	CH_3	CH_3	CH_3		23j	71
23j	p-Cl-C_6H_4	CH_3	CH_3	CH_3		55f	94

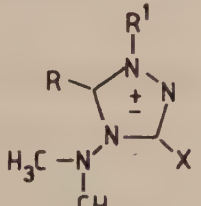
Spektrums hervorgeht. Ein aus Benzol umkristallisiertes Präparat zeigt zusätzlich zum Aromaten-Multiplett von 23h das Singulett des Benzols bei τ 2,66.

Schema 9

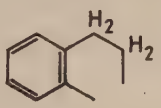


Neben einer Reihe chemischer Befunde, die für einige Vertreter von 23 bereits durch KNORR (Lit. 15) erarbeitet wurden - hier sei nur nochmals die bereits auf S. 61 diskutierte Umsetzung zu Methylthio-triazolium-iodiden erwähnt - erlauben vor allem auch die NMR-Spektren der 1-Alkyl-Vertreter (Tab. 12) wiederum eindeutige Aussagen (vgl. auch S. 59). Die typischen Signale der 1-Methylgruppe bei τ 6,26 (23j)

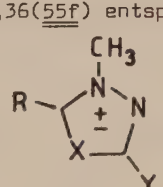
Tabelle 12 Protonenmagnetische Resonanzsignale mesoionischer 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 23 bzw. -olate 55; TMS als interner Standard; alle verzeichneten Signale erscheinen als Singulett



X=S: 23, X=O: 55

R	R^1	τ	τ_{CH_3}	Formel	Lösungsmittel
			6,71	23b	d^6-DMSO
C_6H_5	C_6H_5-$\underline{C}H_2$	4,84	6,81	23d	$CDCl_3$
C_6H_5	$\underline{H_3C}$-O-C_6H_4	6,19	6,69	23h	$CDCl_3$
p-Cl-C_6H_4	CH_3	6,26	6,79	23j	$CDCl_3$
p-Cl-C_6H_4	CH_3	6,36	6,99	55f	$CDCl_3$

und τ 6,36(55f) entsprechen der ebenfalls bei niedrigem Feld (τ 6,05 - auftretenden N-CH_3-Absorption vieler anderer mesoionischer Heterocyclen 56 (Lit. 14).

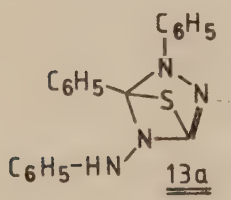


56 X,Y = R-N,S,O

Wie auf S. 59 bereits gezeigt, absorbieren 1-Methyl-dihydrotetrazin-thione 24 bei deutlich höherem Feld (τ 7,16 - 7,21). Somit erlauben die NMR-Spektren eine ebenso eindeutige wie einfache Unterscheidung der 1-Methyl-4-amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 23 von den sechsgliedrigen Isomeren 24. Die gleichen Möglichkeiten bieten die NMR-Spektren der 1-Benzyl-Vertreter. Während die 1-Benzylgruppe von 24c bei τ 5,96 absorbiert, liegen die entsprechenden Signale von 23c,d und 55b(s. auch Tab. 13) bei deutlich tieferem Feld (τ 4,71 - 4,85).

F. Heterocyclen aus 2-Methylthio-thiadiazoliumsalzen und Phenylhydrazin

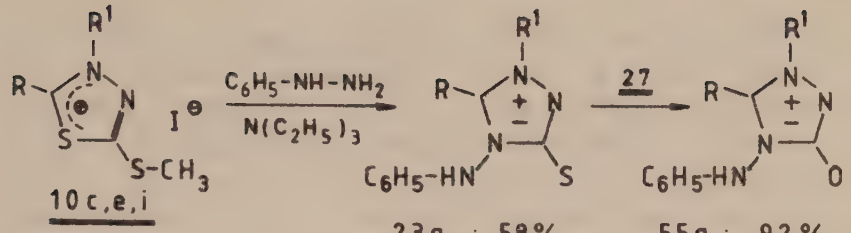
Der überraschende Verlauf der Umsetzung von 4-Aryl-thiadiazoliumsalzen mit Arylhydrazinen unter Bildung der Thiadiazolinon-arylhydrazone 26 anstelle der erwarteten 4-Arylamino-triazolium-thiolate 23 wurde bereits auf S. 18 diskutiert. Das Studium dieser Reaktionsfolge geht schon auf M. BUSCH (Lit. 16a) zurück, der im Jahre 1903 Phenylhydrazin auf das Diphenyl-thiadiazoliumsalz 10f einwirken ließ und das Umsetzungsprodukt



13a

im Einklang mit den damaligen Anschauungen über die Struktur der - im heutigen Sinne - mesoionischen Heterocyclen als Bicyclus 13a formulierte.

Im Rahmen vorliegender Arbeit wurde die Reaktion der Thiadiazoliumiodide 10c,e,i mit Phenylhydrazin/Triethylamin studiert. Eine Isolierung der Zwischenstufen wurde nicht angestrebt; bei 10c verlief die gesamte Reaktionsfolge bereits bei Raumtemperatur (Mercaptan-Entwicklung), die beiden anderen Versuche wurden in siedendem Ethanol durchgeführt. Während aus der Vereinigung der 4-Alkyl-Vertreter 10c und 10e mit der Hydrazinkomponente die erwarteten Triazolium-thiolate 23 hervorgingen (vgl. S. 18), hätte man im Falle des 4-Anisyl-Abkömmlings 10i auf Grund der auf S. 18 diskutierten Befunde das entsprechende Thiadiazolinon hydrazon 26 als Reaktionsprodukt erwartet. Anscheinend ist es hier möglich, den Verlauf der Umsetzung durch Einführung von Liganden mit +M-Effekt entscheidend zu beeinflussen ! Die Richtigkeit dieses Postulats wird derzeit eingehend studiert (Geplante Diplomarbeit U. Krengowski, Universität München, 1980).



10 c,e,i

23a	: 58%	55a	: 92%
23c	: 65%	55b	: 69%
23g	: 28%	55e	: 72%

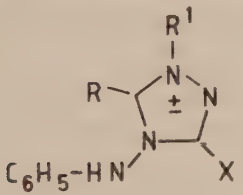
— — — — — — — —

10c, 23a, 55a : $R, R^1 = CH_3$

10e, 23c, 55b : $R = C_6H_5$, $R^1 = C_6H_5-CH_2$

10i, 23g, 55e : $R = C_6H_5$, $R^1 = p\text{-}CH_3O\text{-}C_6H_4$

Tabelle 13 Protonenmagnetische Resonanzsignale der mesoionischen 4-Anilino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 23 und der Oxoabkömmlinge 55a und 55b; TMS als interner Standard; alle verzeichneten Signale erscheinen als Singulett



X = S : 23 , X = O : 55

R	τ	R^1	τ	Formel	Lösungsmittel
CH_3	7,56	CH_3	6,25	23a	d^6-DMSO
C_6H_5		$C_6H_5-\underline{CH_2}$	4,71	23c	$CDCl_3/d^6$-DMSO
C_6H_5		$p\text{-}\underline{CH_3}\text{-}O\text{-}C_6H_4$	6,23	23g	$CDCl_3$
— — — —		— — — — — —		— — —	— — — — —
CH_3	7,63	CH_3	6,34	55a	$CDCl_3$
C_6H_5		$C_6H_5-\underline{CH_2}$	4,85	55b	d^6-DMSO

Die Struktur der 4-Arylamino-triazolium-thiolate ließ sich in bekannter Weise durch Überführung in die Oxo-Abkömmlinge 55 mit Hilfe von Mesitonitriloxid (27) belegen. Thiadiazolinon-arylhydrazone sind nicht zur Reaktion mit Mesitonitriloxid befähigt !

Die NMR-Spektren der mesoionischen Arylamino-triazole 23 und 55 entsprechen den Erwartungen (Tab. 13). Geben die ^{1}H-NMR-Spektren der 1-Alkyl-Vertreter eindeutige Hinweise auf die Triazoliumthiolat-Struktur von 23a und 23c (vgl. Disk. S. 67), ist dies beim 1-(p-Methoxyphenyl)-Abkömmling 23g nicht möglich. Die bereits erwähnte Umsetzung zum Triazolium-3-olat 55e schließt jedoch die Thiadiazolinon-Struktur aus. Das zu 23g sechsgliedrige Isomere, 1-(p-Methoxyphenyl)-4.6-diphenyl-1.4-dihydro-tetrazin-3-thion, wurde in jüngster Zeit im Münchener Arbeitskreis ebenfalls synthetisiert und kann deshalb, wie der IR-Vergleich zeigt, als Umsetzungsprodukt von 10i mit Phenylhydrazin ausgeschlossen werden.

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Darstellung der Ausgangsverbindungen

A. Hydrazidhalogenide 4

1. Acet-(p-nitrophenylhydrazid)-chlorid (4a) (Lit. 47)

Zu 24,8 ml (270 mmol) frisch dest. Phosphoroxychlorid wurden langsam 7,2 ml (90 mmol) reinstes Pyridin (Pyridin getrocknet, max. 0,01 % H_2O, Merck) und dann 17,566 g (90,0 mmol) Acethydrazid gegeben. Man erwärmte nun auf 70° - 80° und beließ etwa 1h bei dieser Temperatur. Der beim Abkühlen entstandene dicke Brei wurde mit 700 ml Wasser versetzt, abgesaugt und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Es verblieben 15,676 g (82 %) 4a mit Schmp. 135,5°-137° (Lit. 47: Schmp. 137°-138°). Das Material war rein genug für weitere Umsetzungen.

2. Acet-(p-nitrophenylhydrazid)-bromid (4b) (Lit. 75)

Eine Suspension von 5,376 g (30,0 mmol) Acetaldehyd-(p-nitrophenyl)-hydrazon in 30 ml Eisessig und 1,5 ml Essigsäureanhydrid wurde unter Eiskühlung mit 1,54 ml (60 mTom) Brom in 7,5 ml Eisessig und 0,4 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 45 min bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen und Waschen mit Petrolether erhielt man 4,478 g (58 %) des hellbraunen Hydrazdbromids 4b mit Schmp. 115°-117° (Lit. 75: Schmp. 126°), das ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden konnte.

3. Benz-benzylhydrazid-bromid-hydrobromid (4c)

Der Lösung von 10,612 g (100 mmol) Benzaldehyd in 50 ml Eisessig und 50 ml Tetrachlorkohlenstoff ließ man unter Eiskühlung langsam 12,217 g (100 mmol) Benzylhydrazin in 50 ml Eisessig und 17 ml Tetrachlorkohlenstoff zufließen. Nach 1h Rühren (30 min unter Eiskühlung, 30 min bei Raumtemp.) wurden, wiederum unter Eiskühlung, 15,98 g (200 mTom) Brom in 70 ml Eisessig zugetropft. Nach dreistündigem Rühren (Eiskühlung!) wurde abgesaugt und sorgfältig mit Ether gewaschen: 22,501 g (61 %) 4c, farblose Kristalle mit Schmp. 116°-117°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 117,5°-118°). Identifizierung durch IR-Vergleich.

4. Benz-phenylhydrazid-chlorid (4d) (Lit. 45)

5. Benz-(p-chlor-phenylhydrazid)-chlorid (4e)

a) 2-(p-Chlorphenyl)-benzhydrazid (Lit. 76, 77)

b) Benz-(p-chlor-phenylhydrazid)-chlorid (4e) (Lit. 76)

6. Benz-(2,4-dinitro-phenylhydrazid)-chlorid (4f)

a) 2-(2',4'-Dinitrophenyl)-benzhydrazid

Zu 3,963 g (20,0 mmol) 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in 10 ml Pyridin wurden unter Eiskühlung 2,6 ml (22,0 mmol) Benzoylchlorid getropft. Danach erwärmte man 2h auf 80° und goß das Gemisch nach dem Erkalten in Wasser. Absaugen, Waschen mit Wasser und Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol gab 3,907 g (64 %) des Hydrazids, orange Kristalle mit Schmp. 214°-215° (Zers.) (Lit. 78: Schmp. 197°). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 214,5°-215°(Zers.).

$C_{13}H_{10}N_4O_5$	Ber.	C	51,66	H	3,33	N	18,54	
302,2	Gef.	C	51,85	H	3,34	N	18,33	(Z 329)

b) Benz-(2,4-dinitro-phenylhydrazid)-chlorid (4f)

3,022 g (10,0 mmol) 2-(2',4'-Dinitrophenyl)-benzhydrazid in 10 ml Acetonit 3,278 g (12,5 mmol) Triphenylphosphin und 1,1 ml (11 mmol) Tetrachlorkohlenstoff wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen und Waschen mit Methanol erhielt man 2,241 g (70 %) 4f, orange Kristalle mit Schmp. 219°-221°(Zers.) (Lit. 76: Schmp. 221°-223°). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 224°-225°(Zers.).

$C_{13}H_9ClN_4O_4$	Ber.	C	48,69	H	2,83	N	17,47	
320,7	Gef.	C	48,90	H	2,79	N	17,35	(Z 331/I)

7. Benz-diphenylhydrazid-chlorid (5b) (Lit. 79)

8. p-Methyl-benz-phenylhydrazid-chlorid (4g)

a) 2-Phenyl-p-methyl-phenylhydrazid (Lit. 80)

b) p-Methyl-benz-phenylhydrazid-chlorid (4g)

Eine Suspension von 4,526 g (20,0 mmol) 2-Phenyl-p-toluylhydrazid und 6,557 g (25,0 mmol) Triphenylphosphin in 25 ml Acetonitril und 2,2 ml (etwa 22 mmol) Tetrachlorkohlenstoff wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. In leicht exothermer Reaktion war bald alles gelöst und es bildeten sich neue Kristalle. Nach Absaugen und Waschen mit Acetonitril und Methanol erhielt man 2,70 g (55 %) farbloses Material mit Schmp. 134,5°-136° (Lit. 80: Schmp. 129°-130°; Lit. 84: Schmp. 133°-134,5°). Aus dem i. Vak. eingeengten Filtrat kamen noch 845 mg mit Schmp. 134,5°-136°. Die Mutterlauge wurde i. Vak. bis zur Trockne eingedampft und der semikristalline Rückstand mit Ether digeriert. Absaugen von unlöslichem Triphenylphosphinoxid und Einengen des Filtrats i. Vak. gab ein gelbes Öl, das mit Methanol zur Kristallisation gebracht wurde: 269 mg 4g mit Schmp. 132°-134° (insg. 78 %). Das Material konnte ohne Reinigung für weitere Umsetzungen verwendet werden. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat (Lit. 84).

9. p-Nitrobenz-methylhydrazid-bromid-hydrobromid (4h)

Der Lösung von 3,584 g (20,0 mmol) p-Nitrobenzaldehyd-methylhydrazon in 15 ml Eisessig ließ man unter Wasserkühlung langsam 1,1 ml Brom in 15 ml Eisessig zufließen. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemp. wurde abgesaugt und mit Acetonitril und Ether gewaschen: 5,72 g (84 %) 4h als gelbe Kristalle mit Schmp. 143°-144°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 143°-144,5°). Die Analysenprobe (digeriert mit siedendem Methylenchlorid und etwa 50° warmem Acetonitril) schmolz bei 144°-145°.

$C_8H_9Br_2N_3O_2$	Ber.	C 28,34	H 2,68	N 12,40			
339,0	Gef.	C 28,90	H 2,77	N 12,59	(Z 180/I)		

10. p-Nitrobenz-phenylhydrazid-chlorid (4i)

5,166 g (20,0 mmol) 2-Phenyl-(p-nitrobenz)-hydrazid, suspendiert in 40 ml Acetonitril, wurden mit 6,557 g (25,0 mmol) Triphenylphosphin und 2,2 ml (20,0 mmol) Tetrachlorkohlenstoff 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen und Waschen mit Acetonitril erhielt man 3,064 g (56 %) 4i als rote Kristalle mit Schmp. 156°-158° (Lit. 81: Schmp. 156°-157,5°), rein genung für weitere Umsetzungen.

B. S-Thioaroyl-thioglykolsäuren

1. S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure (Lit. 82, 83)

2. S-(p-Chlor-thiobenzoyl)-thioglykolsäure (Lit. 84, 85)

3. S-(p-Methyl-thiobenzoyl)-thioglykolsäure (Lit. 82, 85)

C. Carbonsäure-hydrazide und Thiohydrazide

1. 2-Phenyl-thioacethydrazid (6a)

15,02 g (100,0 mmol) 2-Phenyl-acethydrazid in 150 ml Methylenchlorid wurden mit 22,2 g (100,0 mmol) Phosphorpentasulfid 3h am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Phosphorpentasulfid zersetzte man über Nacht durch Rühren mit Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und anschließend i. Vak. eingeengt. (Bis hierher besitzt diese Vorschrift allgemeine Gültigkeit).

Aus dem Rückstand wurden mit Benzol 4,30 g 6a mit Schmp. 77°-$80,5^{\circ}$ gewonnen (Lit. 51: Schmp. 80°-81°). Nach Einengen der Mutterlauge versetzte man den Rückstand mit 100 ml 1n-Natronlauge und extrahierte dreimal mit Ether. Ansäuern der wässrigen Phase mit conc. Salzsäure gab weitere 7,82 g des Thiohydrazids als farblose Kristalle mit Schmp. 76°-77° (insg. 73 %). Eine aus Tetrachlorkohlenstoff umgelöste Probe schmolz bei 77°-79°. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat (Lit. 51).

2. Thiobenzhydrazid (6b) (Lit. 86)

3. 2-Methyl-thiobenzhydrazid-hydrochlorid (6c)

21,23 g (100,0 mmol) S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure, gelöst in 100 ml 1n-Natronlauge, versetzte man unter Eiskühlung mit 15,35 g (105,0 mmol) Methyl-carbazinsäure-tert.-butylester (Lit. 31, 87) und rührte 15h bei Raumtemp. Der kristallin ausgefallene 1-Methyl-2-thiobenzoyl-carbazinsäure-tert.-butylester wurde abgesaugt, getrocknet und direkt

mit 100 ml conc. Salzsäure zersetzt; heftige Gasentwicklung. Die schaumige Masse wurde abgesaugt und mit Acetonitril und Ether gewaschen: 10,20 g (50 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 168°-170°(Zers.) (Lit. 51: Schmp. 169°-170°). Das Material war rein genug für weitere Umsetzungen. Man identifizierte durch IR-Vergleich (Lit. 51).

4. 2-Phenyl-thiobenzhydrazid (6d) (Lit. 51)

5. 2.2-Dimethyl-thiobenzhydrazid (6e) (Lit. 51)

6. N-(Thiobenzoylamino)-morpholin (6f) (Lit. 51)

7. 1-Methyl-thiobenzhydrazid (6g) (Lit. 51)

8. 2-Benzyliden-1-methyl-thiobenzhydrazid (6h)

3,328 g (20,0 mmol) 6g in 30 ml Ethanol wurden mit 2,334 g (22,0 mmol) Benzaldehyd und 4 Tropfen Eisessig 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. wurde abgesaugt: 3,71 g (73 %) 6h, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 123°-125° (Lit. 88: Schmp. 127°-128°). Aus der eingeengten Mutterlauge konnten weitere 980 mg (insg. 92 %) gewonnen werden, die bei 123°-125,5° schmolzen. Das Material konnte ohne weitere Reinigung eingesetzt werden.

9. 1-Benzyl-2-benzyliden-benzhydrazid (Lit. 52)

10. 1-Benzyl-benzhydrazid (Lit. 52)

11. 1-Benzyl-thiobenzhydrazid (6i)

15,285 g (68,0 mmol) 1-Benzyl-benzhydrazid wurden, wie bei 1. (S. 74) beschrieben, mit 15,023 g (68,0 mmol) Phosphorpentasulfid umgesetzt. Aus Methylenchlorid/Methanol kamen 11,46 g (70 %) 6i, fast farblose Kristalle mit Schmp. 90°-92° (Lit. 51: Schmp. 85,5°-86°). Die Identität mit einem authentischen Präparat wurde durch IR-Vergleich sichergestellt (Lit. 51).

12. 1-Phenyl-thiobenzhydrazid (6j) (Lit. 17)

13. 2-Benzyliden-1-(p-methoxyphenyl)-benzhydrazid

a) Benzaldehyd-(p-methoxyphenyl)-hydrazon

Ein Gemisch von 873 mg (5,0 mmol) p-Methoxy-phenylhydrazin-hydrochlorid, 0,666 ml (6,0 mmol) Benzaldehyd, 200 mg (5,0 mmol) Natriumhydroxid und 10 ml Ethanol wurde 30 min rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten saugte man ab: 214 mg (19 %) des Hydrazons, beige Kristalle mit Schmp. 113°-117°. Aus der Mutterlauge kamen mit Wasser noch 651 mg (insg. 77 % Rohmaterial) mit Schmp. 109°-114°. Umlösen aus Ether/Petrolether ergab 483 mg (43 %) mit Schmp. 115°-118°. Die Analysenprobe (aus Ether/Petrolether) schmolz bei 114,5°-116°.

$C_{14}H_{14}N_2O$	Ber.	C	74,31	H	6,24	N	12,38	
226,3	Gef.	C	74,58	H	6,35	N	12,22	(Z 283)

b) 2-Benzyliden-1-(p-methoxyphenyl)-benzhydrazid

15,840 g (70,0 mmol) Benzaldehyd-(p-methoxyphenyl)-hydrazon in 250 ml trockenem Pyridin wurden mit 10,5 ml (etwa 77 mmol) Benzoylchlorid 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Man ließ in Wasser einfließen und saugte ab. Nach Waschen mit Wasser verblieben 22,658 g (98 %) fast farblose Kristalle mit Schmp. 146°-148°. Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol steigerte den Schmelzbereich auf 150,5°-151,5°.

$C_{21}H_{18}N_2O_2$	Ber.	C	76,34	H	5,49	N	8,48	
330,4	Gef.	C	76,58	H	5,64	N	8,44	(Z 292)

14. 1-(p-Methoxyphenyl)-benzhydrazid

2,643 g (8,0 mmol) der Benzylidenverbindung aus b) und 1,625 g (8,2 mmol) 2.4-Dinitro-phenylhydrazin kochte man in 50 ml Ethanol mit 6 ml conc. Salzsäure unter Rühren 30 min am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde vom Benzaldehyd-(2.4-dinitrophenyl)-hydrazon abgesaugt und gut mit Ethanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate brachte man i. Vak. zur Trockne. Der ölige Rückstand kristallisierte mit Ether. Man saugte ab und deprotonierte durch dreistündiges Rühren mit 672 mg (8,0 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 20 ml Methanol. Nach Absaugen von etwas semikristallinem Material wurde die methanolische Lösung i. Vak. eingeeng Der dunkle ölige Rückstand war nach 3 Tagen kristallin erstarrt. Man nahm in Methylenchlorid auf und filtrierte von weiterem ungelöstem

anorganischem Material. Nach Einengen des Filtrats i. Vak. kamen beim Anreiben 1,078 g (56 %) 1-(p-Methoxyphenyl)-benzhydrazid, braune Kristalle mit Schmp. 68°-70°. Die beige gefärbte Analysenprobe (aus Ether) schmolz bei 72°-73°.

$C_{14}H_{14}N_2O_2$	Ber.	C	69,41	H	5,82	N	11,56	
242,3	Gef.	C	69,37	H	5,84	N	11,61	(Z 362)

15. 1-(p-Methoxyphenyl)-thiobenzhydrazid (6k)

12,114 g (50,0 mmol) 1-(p-Methoxyphenyl)-benzhydrazid wurden in 70 ml Methylenchlorid wie unter 1. beschrieben mit 11,114 g (10,0 mmol) Phosphorpentasulfid zur Reaktion gebracht. Nach Abrotieren des Methylenchlorids blieb ein braunes Öl zurück, das mit Ether/Petrolether zur Kristallisation gebracht wurde: 10,072 g (78 %) hellgelbe Spieße mit Schmp. 81°-84°. Die Analysenprobe (aus Methanol) schmolz bei 86°-87°.

$C_{14}H_{14}N_2OS$	Ber.	C	65,09	H	5,46	N	10,84	
258,3	Gef.	C	65,27	H	5,55	N	10,69	(Gr 2450)

16. 1-(p-Nitrophenyl)-benzhydrazid (Lit. 52)

17. 1-(p-Nitrophenyl)-thiobenzhydrazid (6l)

5,917 g (23,0 mmol) 1-(p-Nitrophenyl)-benzhydrazid und 5,112 g (23,0 mmol) Phosphorpentasulfid wurden in 30 ml Methylenchlorid wie unter 1. beschrieben umgesetzt. Man erhielt 6,094 g eines orangen Öls, das sich nicht zur Kristallisation bringen ließ, aber für weitere Umsetzungen verwendet werden konnte.

Charakterisierung als Benzyliden-Abkömmling:
700 mg ("2,6" mmol) des Rohöls, 10 ml Ethanol und 300 mg (2,6 mmol) Benzaldehyd wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol gab 400 mg 2-Benzyliden-1-(p-nitrophenyl)-thiobenzhydrazid als gelbe Kristalle mit Schmp. 202,5°-203° (Zers.).

$C_{20}H_{15}N_3O_2S$	Ber.	C	66,46	H	4,18	N	11,63	
361,4	Gef.	C	66,39	H	4,20	N	11,76	(Zö 3.5.2.)

18. 1-Methyl-(p-chlor-thiobenz)-hydrazid (6m) (Lit. 84)

19. 1.2-Dimethyl-(p-chlor-thiobenz)-hydrazid (6n)

14,802 g (60,0 mmol) S-(p-Chlor-thiobenzoyl)-thioglykolsäure in 240 ml 1n-Natronlauge wurden unter Eiskühlung mit 7,98 g (60,0 mmol) N.N'-Dimethyl-hydrazin-dihydrochlorid versetzt und 2h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser erhielt man 9,706 g (75 %) 6n, farblose Kristalle mit Schmp. 99°-101°. Die Analysenprobe (aus Methanol) schmolz bei 100°-101°.

$C_9H_{11}ClN_2S$	Ber.	C 50,34	H 5,16	N 13,05	S 14,93			
214,7	Gef.	C 50,48	H 5,28	N 12,94	S 14,86	(Z 29)		

20. 1-Phenyl-(p-dimethylamino-benz)-hydrazid (Lit. 52)

21. 1-Phenyl-(p-dimethylamino-thiobenz)-hydrazid (6o)

2,553 g (10,0 mmol) obigen Benzhydrazids, 20 ml Methylenchlorid und 2,222 g (10,0 mmol) Phosphorpentasulfid wurden wie unter 1. beschrieben umgesetzt. Nach Einengen der organischen Phase wurde das Produkt mit Methanol aufgenommen und abgesaugt: 2,218 g (82 %) 6o, orange Kristalle mit Schmp. 156°-159°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/ Methanol) schmolz bei 158,5°-159,5°(Zers.).

$C_{15}H_{17}N_3S$	Ber.	C 66,39	H 6,31	N 15,48		
271,4	Gef.	C 66,13	H 6,32	N 15,37		(Gr 2383)

22. 1-Methyl-2-(p-nitro-thiobenzoyl)-carbazinsäure-tert.-butylester

7,719 g (30,0 mmol) S-(p-Nitro-thiobenzoyl)-thioglykolsäure, gelöst in 32 ml 1n-Natronlauge, wurden mit 4,824 g (33,0 mmol) 1-Methyl-carbazinsäure-tert.-butylester (Lit. 31, 87) 6h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser kamen aus Acetonitril 1,182 g (13 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 170°-172,5°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 174°-176°). Aus der Mutterlauge wurden noch 354 mg (insg. 17 %) mit Schmp. 168°-171°(Zers.) gewonnen. Umlösen aus wenig Acetonitril steigerte den Schmelzbereich auf 174°-176°(Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einem authentischen Präparat.

23. 2-Methyl-(p-nitro-thiobenz)-hydrazid (6p)

1,401 g (4,5 mmol) des Hydrazin-Abkömmlings aus 22. wurden mit 5,5 ml conc. Salzsäure 1,5h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren einer Trübung engte man das Filtrat i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand aus Methylenchlorid/Isopropanol um. Man erhielt 362 mg (38 %) 6p als orange Kristalle mit Schmp. 159°-160,5°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 159°-161°). Das Präparat war rein genung für weitere Umsetzungen.

D. Mesoionische 1.3.4-Thiadiazolium-2-thiolate 9 und 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide 10

Die Alkylthio-thiadiazoliumiodide 10 wurden, wenn nicht anders angegeben, durch mehrtägiges Rühren einer Suspension des entsprechenden 1.3.4-Thiadiazolium-thiolats 9 in Essigester mit einem Überschuß Alkyliodid bei Raumtemperatur hergestellt. Die Alkylierungsprodukte konnten direkt abgesaugt werden; sie waren meist rein genug für weitere Umsetzungen.

1. 4-Methyl-Abkömmling 9a (Lit. 17)

2. 4-Methyl-2-methylthio-Abkömmling 10a

a) Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift:

18,10 g (137,0 mmol) 9a, 350 ml Essigester und 17,3 ml (274,0 mmol) Methyliodid; 4 Tage bei Raumtemp.: 36,850 g (98 %) 10a, fast farblose Kristalle mit Schmp. 177°-178°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methanol) schmolz bei 179,5°-180,5°(Zers.).

$C_4H_7IN_2S_2$	Ber.	C	17,53	H	2,57	N	10,22	S	23,39	
274,1	Gef.	C	17,61	H	2,61	N	10,32	S	23,67	(Z 248)

b) Nach der Methode von R. W. YOUNG und K. H. WOOD (Lit. 89) :

2-Formyl-dithiocarbazinsäure-methylester (47a)

18,332 g (150,0 mmol) Dithiocarbazinsäure-methylester (Lit. 90) und 15,00 g (250,0 mmol) Ameisensäure-methylester wurden 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Man erwärmte noch 2h auf 40°-50°, wobei eine klare Lösung resultierte. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Ameisensäureesters i. Vak. wurde der zurückgebliebene helle Kristallbrei aus Isopropanol umgelöst: 10,260 g (46 %) farblose Kristalle mit Schmp. 68°-70°. Analysenrein (aus Benzol mit großem Substanzverlust) schmolz 47a bei 110,5°-111,5°.

$C_3H_6N_2OS$	Ber.	C 23,99	H 4,02	N 18,65	S 42,69			
150,2	Gef.	C 24,22	H 4,04	N 18,48	S 43,00	(Z 252)		

4-Methyl-2-methylthio-1.3.4-thiadiazoliumiodid (10a)

1,502 g (10,0 mmol) 47a und 10 ml Essigsäureanhydrid wurden 1h auf dem Dampfbad erwärmt. Man destillierte das überschüssige Anhydrid i. Vak. ab und versetzte den gelben, flüssigen Rückstand mit 2 ml Methyliodid. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. und anschließendem 2-stündigem Kochen wurde mit Essigester aufgenommen und abgesaugt. Umlösen aus Methanol gab 273 mg (10 %) 10a mit Schmp. 160°-163,5°(Zers.). Wegen der sehr niedrigen Ausbeute und der geringen Reinheit (s. S. 79) des Produkts wurde auf eine Optimierung dieser Umsetzung verzichtet. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

3. 4-Phenyl-Abkömmling 9b

a) 4-Phenyl-1.3.4-thiadiazolidin-2-thion (44b)

12,561 g (55,0 mmol) Kalium-2-phenyl-dithiocarbazat (45) (Lit. 91) in 80 ml Wasser wurden mit 85 ml 35-proz. Formalin-Lösung versetzt; die trübe Lösung wurde klar und färbte sich gelb. Man erwärmte 5 min auf 40°-50°, ließ dann erkalten und säuerte mit conc. Salzsäure an. Durch Umlösen des ausgefallenen Harzes aus Benzol konnten 8,00 g (74 %) 44b gewonnen werden; farblose Kristalle mit Schmp. 106°-108° (Lit. 16b: Schmp. 112°). Aus der eingeengten benzolischen Mutterlauge erhielt man noch 1,156 g (insg. 85 %) 44b mit Schmp. 105,5°-107,5°. Umlösen aus Benzo steigerte den Schmelzbereich nur unwesentlich (Schmp. 107°-108°).

b) 4-Phenyl-1.3.4-thiadiazolium-2-thiolat (9b) (Lit. 16b)

1,90 g (10,0 mmol) 44b wurden in 50 ml Ethanol mit 2,703 g (10,0 mmol) $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$ 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Das resultierende Produkt, Bis-[(4.4'-diphenyl-Δ^2-1.3.4-thiadiazolino]-disulfid (46) (orange Kristalle mit Schmp. 116°-118°, Zers.), wurde in 80 ml Chloroform 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und Waschen mit Ethanol gab 659 mg (34 %) 9b als gelblich-grüne Kristalle, die bei 182°-183°(Zers.) schmolzen (Lit. 16b: Schmp. 190°). Der Schmp. der Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Ethanol) lag bei 184°-184,5°(Zers.).

$C_8H_6N_2S_2$	Ber.	C	49,46	H	3,11	N	14,42	S 33,01
194,3	Gef.	C	49,72	H	3,25	N	14,30	S 32,82 (Z 446)

c) Weitere Versuche zur Darstellung von 9b

Umsetzung des Thiadiazolidin-thions 44b mit Iod

Die Lösung von 981 mg (5,0 mmol) 44b in 10 ml Benzol kochte man mit 634 mg (5,0 mmol) Iod in 1,0 ml Triethylamin 1h am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen: 258 mg, gelbe Kristalle mit Schmp. 164°-165°. Weder das IR-Spektrum noch die Analysenwerte stimmten mit jenen von 9b überein. Der erhaltenen Verbindung konnte bisher keine Struktur zugeordnet werden.

Gef. C 53,62 H 3,98 N 14,61 (Z 372)

Reaktion von Kalium-2-phenyl-dithiocarbazat (45) mit Orthoameisensäure-ethylester

2,891 g (13,0 mmol) 45 in 20 ml Ethanol und 2,075 g (14,0 mmol) frisch dest. Orthoester wurden 1h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen wurde nur 45 wieder isoliert. Auch bei Durchführung der Reaktion in der Siedehitze (20 min) wurde nur das Ausgangsmaterial wieder erhalten.

4. 2-Methylthio-4-phenyl-Abkömmling 10b

389 mg (2,0 mmol) 9b, 7 ml Essigester und 1,0 ml Methyliodid; 7 Tage Rühren bei Raumtemp.: 601 mg (89 %) 10b als gelbe Kristalle mit Schmp. 147°-148°(Zers.). Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/

Isopropanol) schmolz bei 148,5°-150°(Zers.).

$C_9H_9IN_2S_2$	Ber.	C	32,15	H	2,70	N	8,33	S	19,07	
336,2	Gef.	C	32,35	H	2,65	N	8,28	S	19,20	(Z 458)

5. 4.5-Dimethyl-2-methylthio-Abkömmling 10c

a) 2-Acetyl-dithiocarbazinsäure-methylester (Lit. 92)

b) 5-Methyl-2-methylthio-1.3.4-thiadiazol (Lit. 92)

c) 4.5-Dimethyl-2-methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodid (10c) (Lit. 92)

6. 3.4-Dihydro-isochinolino-thiadiazolium-thiolat (9d) (Lit. 71)

7. [5.4-a]-(Dihydro-isochinolino)-2-methylthio-thiadiazolium-iodid (10d) (Lit. 31)

8. 4-Benzyl-5-phenyl-Abkömmling 9e (Lit. 17)

9. 4-Benzyl-2-methylthio-5-phenyl-Abkömmling 10e (Lit. 31)

10. 2-Methylthio-4.5-diphenyl-Abkömmling 10f (Lit. 16a, 31)

11. 2-Ethylthio-4.5-diphenyl-Abkömmling 10g

5,408 g (20,0 mmol) 4.5-Diphenyl-1.3.4-thiadiazolium-2-thiolat (9f)(Lit. 1
70 ml Essigester und 6,24 g (40,0 mmol) Ethyliodid wurden 4 Tage bei Raumtemp. gerührt und anschließend etwa 10 min gekocht bis eine klare Lösung erzielt war. Nach dem Erkalten gab man etwas Ether zu und saugte ab: 7,857 g (92 %) dottergelbe Kristalle mit Schmp. 191,5°-194°(Zers.) (Lit. 93: Schmp. 193°-194°). Das Material war rein genug für weitere Umsetzungen.

12. 4-(p-Nitrophenyl)-5-phenyl-Abkömmling 9h

Die Lösung (Gehalt an Thiohydrazid unbekannt) von 6,094 g rohem, öligem 6l (s. S. 77) in 30 ml Acetonitril wurde mit 23 ml Schwefelkohlenstoff und 8 ml Benzol 7 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten konnten durch Absaugen 1,758 g 9h isoliert werden; orange Kristalle mit Schmp. 216°-217°(Zers.). Einengen der Mutterlauge steigerte die Ausbeute auf 2,953 g. Durch Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol wurde der Schmelzbereich nicht mehr verändert.

$C_{14}H_9N_3O_2S_2$	Ber.	C 53,32	H 2,88	N 13,32	S 20,33			
315,4	Gef.	C 53,36	H 2,93	N 13,15	S 19,77	(Z 255)		

13. 2-Methylthio-4-(p-nitrophenyl)-5-phenyl-Abkömmling 10h

1,577 g (5,0 mmol) 9h, 20 ml Essigester und 0,7 ml (10,0 mmol) Methyliodid wurden 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen gab 2,213 g (97 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 182°-184°(Zers.). Eine Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 183°-184°(Zers.).

$C_{15}H_{12}IN_3O_2S_2$	Ber.	C 39,40	H 2,64	N 9,19	S 14,02			
457,3	Gef.	C 39,52	H 2,57	N 9,10	S 14,20	(Z 259)		

14. 4-(p-Methoxyphenyl)-5-phenyl-Abkömmling 9i

2,423 g (10,0 mmol) 1-(p-Methoxyphenyl)-benzhydrazid, 15 ml Methylenchlorid und 2,223 g (10,0 mmol) Phosphorpentasulfid wurden wie auf S. 77 beschrieben umgesetzt. Das so erhaltene rohe, ölige Thiohydrazid 6k wurde in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 12 ml Schwefelkohlenstoff und 5 ml Benzol 7 Tage rückfließend gekocht. Nach dem Einengen der Lösung i. Vak. digerierte man den Rückstand mit Isopropanol: 2,496 g (83 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 199°-201°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 9i bei 207°-208,5°(Zers.).

$C_{15}H_{12}N_2OS_2$	Ber.	C 59,97	H 4,03	N 9,32	S 21,35			
300,4	Gef.	C 60,08	H 4,07	N 9,12	S 21,32	(Z 371)		

15. 4-(p-Methoxyphenyl)-2-methylthio-5-phenyl-Abkömmling 10i

901 mg (3,0 mmol) 9i, 10 ml Essigester und 1,0 ml Methyliodid; 6 Tage bei Raumtemp.: 1,30 g (98 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 197°-199°(Zers.). Eine Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 202,5°-203,5°(Zers.).

$C_{16}H_{15}IN_2OS_2$	Ber.	C	43,44	H	3,42	N	6,33	S	14,50	
442,3	Gef.	C	43,50	H	3,34	N	6,13	S	14,34	(Z 385)

16. 5-(p-Dimethylamino-phenyl)-4-phenyl-Abkömmling 9j

Eine Lösung von 4,100 g (15,0 mmol) 6o in 24 ml Acetonitril, 14 ml Schwefelkohlenstoff und 4,5 ml Benzol kochte man 1h rückfließend. Nach Aufbewahren über Nacht bei Raumtemp. wurde abgesaugt; weiteres Material konnte aus der Mutterlauge gewonnen werden: Gesamtausbeute 3,40 g (72 %), orange Kristalle mit Schmp. 268,5°(Zers.), die rein genug waren für die Verbrennungsanalyse.

$C_{16}H_{15}N_3S_2$	Ber.	C	61,31	H	4,82	N	13,41	S	20,46	
313,4	Gef.	C	61,35	H	4,97	N	13,39	S	20,50	(Hey f1)

17. 5-(p-Dimethylamino-phenyl)-2-methylthio-4-phenyl-Abkömmling 10j

3,130 g (10,0 mmol) 9j, 50 ml Essigester und 1,3 ml (20,0 mmol) Methyliodid; 4 Tage bei Raumtemp.: 4,50 g (99 %) orange Kristalle mit Schmp. 162°-163°(Zers.). Das Material war bereits analysenrein.

$C_{17}H_{18}IN_3S_2$	Ber.	C	44,84	H	3,98	N	9,23	
455,4	Gef.	C	44,76	H	4,26	N	9,00	(Hey f5)

18. 5-(p-Chlorphenyl)-4-methyl-Abkömmling 9k (Lit. 84)

19. 5-(p-Chlorphenyl)-4-methyl-2-methylthio-Abkömmling 10k (Lit. 15)

E. Mesitonitriloxid (27)

1. Mesitylaldehyd

Herstellung in 84-prozentiger Ausbeute gemäß Lit. 94; Sdp. 71°-72°/ 0,17 Torr (Lit. 94: Sdp. 113°-115°/11 Torr).

2. 2.4.6-Trimethyl-benzaldoxim (Lit. 95)

3. Mesitonitriloxid (27)

16,32 g (100,0 mmol) obigen Aldoxims in 150 ml Dimethylformamid wurden bei 10° portionsweise mit 21,36 g (120,0 mmol) N-Brom-succinimid versetzt. Anschließend ließ man, ebenfalls bei 10°, 16,8 ml (120,0 mmol) Triethylamin in 30 ml Dimethylformamid langsam zufließen. Nach halbstündigem Rühren wurde mit 350 ml Eiswasser gefällt und 3h in den Kühlschrank gestellt. Absaugen, Waschen mit Eiswasser und Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol gab 12,20 g (76 %) farblose Kristalle mit Schmp. 109°-111°(Lit. 95: Schmp. 114°). Aus der Mutterlauge konnten noch 702 mg (insg. 80 %) mit Schmp. 103°-$105,5^{\circ}$ gewonnen werden. Das Material war rein genug für weitere Umsetzungen; durch Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol ließ sich der Schmelzbereich auf 111°-112° steigern.

II. Umsetzung von Hydrazidhalogeniden 4 mit Thiohydraziden 6

Allgemeine Arbeitsvorschrift :

Die Edukte 4 und 6 (Molverhältnis 1 : 1)wurden in absol. Benzol mit Triethylamin im Überschuß mehrere Tage bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Absaugen des ausgefallenen Triethylammoniumhalogenids engte man im Vakuum ein. Kristallisierte auch das Umsetzungsprodukt direkt aus, so erfolgte die Abtrennung des Triethylammoniumhalogenids durch sorgfältiges Waschen mit Wasser.

A. 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline 17

1. 2-Methyl-5-(N-morpholino-amino)-4-(p-nitrophenyl)-5-phenyl-Abkömmling 17a

641 mg (3,0 mmol) 4a, 667 mg (3,0 mmol) 6f, 10 ml absol. Benzol und 1,5 ml (10,8 mmol) Triethylamin, 3 Tage bei Raumtemp. Nach Aufnehmen in Methanol: 591 mg (49 %) 17a, gelbe Kristalle mit Schmp. 129°-130°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 17a bei 129°-129,5°(Zers.).

$C_{19}H_{21}N_5O_3S$	Ber.	C	57,13	H	5,30	N	17,53	S	8,03
399,5	Gef.	C	57,44	H	5,37	N	17,48	S	8,12 (Z 264)

2. 5-(α-Benzyl-hydrazino)-2-methyl-4-(p-nitrophenyl)-5-phenyl-Abkömmling 17b

641 mg (3,0 mmol) 4a, 727 mg (3,0 mmol) 6i, 20 ml absol. Benzol und 1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin; 2 Tage bei Raumtemp. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 491 mg (39 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 104°-105°(Zers.). Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge wurden noch 759 mg (insg. 99 %) mit Schmp. 94°-95°(Zers.) gewonnen. Eine Analysenprobe (gelbe Kristalle aus Ether) schmolz bei 114°-114,5°(Zers.).

$C_{22}H_{21}N_5O_2S$	Ber.	C	62,99	H	5,05	N	16,69	S	7,64
419,5	Gef.	C	63,28	H	5,05	N	16,76	S	7,38 (Z 387/I)

3. 5-(p-Chlorphenyl)-5-(α,β-dimethyl-hydrazino)-2-methyl-4-(p-nitrophenyl)-Abkömmling 17c

1,068 g (5,0 mmol) 4a, 1,073 g (5,0 mmol) 6n, 60 ml absol. Benzol und 6,0 ml Triethylamin; Reaktionszeit 3 Tage. Absaugen und Waschen mit Wasser: 740 mg (38 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 143°-144°(Zers.); weitere 746 mg (insg. 76 %), Schmp. 143°-144°(Zers.), kamen mit Isopropanol aus der Mutterlauge. Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril änderte den Schmelzbereich nicht mehr.

$C_{17}H_{18}ClN_5O_2S$	Ber.	C	52,10	H	4,63	N	17,87	S	8,18
391,9	Gef.	C	52,31	H	4,77	N	17,87	S	8,26 (Z 268)

4. 5-(α-Methyl-β-benzyliden-hydrazino)-2.4.5-triphenyl-Abkömmling 17f

1,384 g (6,0 mmol) 4d, 1,526 g (6,0 mmol) 6h, 20 ml absol. Benzol und 2,0 ml (14,4 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 3 Tage. Einengen i. Vak. und Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril gab 2,204 g (82 %) 17f, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 138,5°-141°(Zers.). Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz bei 142°-145°(Zers.).

$C_{28}H_{24}N_4S$	Ber.	C	74,97	H	5,39	N	12,49	
448,6	Gef.	C	74,67	H	5,28	N	12,17	(Gr 1799)

5. 5-(α-Methyl-hydrazino)-4-(p-nitrophenyl)-2.5-diphenyl-Abkömmling 17g

11,027 g (40,0 mmol) 4j, 6,65 g (40,0 mmol) 6g, 200 ml absol. Benzol und 12,0 ml (86,2 mmol) Triethylamin;2 Tage bei Raumtemp. Mit Ether erhielt man 14,782 g (91 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 111°-112,5° (Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 17g bei 112°-113°(Zers.).

$C_{21}H_{19}N_5O_2S$	Ber.	C	62,20	H	4,72	N	17,27	S	7,91
405,5	Gef.	C	62,44	H	4,68	N	17,03	S	8,01 (Z 324)

6. 5-(α-Benzyl-hydrazino)-4-(p-nitrophenyl)-2.5-diphenyl-Abkömmling 17h

550 mg (2,0 mmol) 4j, 485 mg (2,0 mmol) 6i, 15 ml absol. Benzol und 0,6 ml (4,3 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 2 Tage. Aus dem zunächst erhaltenen Harz kamen mit Methylenchlorid/Isopropanol 692 mg (72 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 130°-132°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 135,5°-136,5° (Zers.).

$C_{27}H_{23}N_5O_2S$	Ber.	C	67,34	H	4,81	N	14,54	S	6,66
481,5	Gef.	C	67,50	H	4,82	N	14,32	S	6,70 (Z 325)

7. 4-(2'.4'-Dinitrophenyl)-5-(α-methyl-hydrazino)-2.5-diphenyl-Abkömmling 17i

962 mg (3,0 mmol) 4f, 499 mg (3,0 mmol) 6g, 20 ml absol. Benzol und

1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin; 2 Tage bei Raumtemp. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 1,054 g (78 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 123°-124°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol änderte den Schmelzbereich nicht.

$C_{21}H_{18}N_6O_4S$	Ber.	C	55,99	H	4,03	N	18,66	S	7,12
450,5	Gef.	C	56,05	H	4,02	N	18,59	S	7,06 (Z 374/3

8. 5-(α-Benzyl-hydrazino)-4-(2'.4'-dinitrophenyl)-2.5-diphenyl-Abkömmling 17j

962 mg (3,0 mmol) 4f, 727 mg (3,0 mmol) 6i, 20 ml absol. Benzol und 1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 2 Tage. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser erhielt man 901 mg (57 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 128°-129,5°(Zers.). Analysenrein (aus Acetonitril) schmolz 17j bei 130,5°-131,5°(Zers.).

$C_{27}H_{22}N_6O_4S$	Ber.	C	61,59	H	4,21	N	15,96	S	6,09
526,6	Gef.	C	61,79	H	4,24	N	15,78	S	6,18 (Z 350)

9. 4.5-Dimethyl-2-(p-nitrophenyl)-5-(β-phenyl-hydrazino)-Abkömmling 17k

3,390 g (10,0 mmol) 4h, 1,663 g (10,0 mmol) 6a, 80 ml absol. Benzol und 5,0 ml (36 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 3 Tage. Aus Acetonitril kamen 2,349 g (68 %) rote Kristalle mit Schmp. 105°-106,5°(Zers.). Aus der Mutterlauge kamen nach Einengen i. Vak. mit Isopropanol weitere 704 mg (insg. 89 %) mit Schmp. 95°-98°(Zers.).

Die analysenreine Darstellung von 17k gelang nur unter Verwendung hochgereinigter Ausgangsmaterialien, wodurch Umlösen des Produkts (und damit partielle Zersetzung) vermieden werden konnte (Schmp. 97°-99°, Zers.).

$C_{16}H_{17}N_5O_2S$	Ber.	C	55,96	H	4,99	N	20,39	S	9,34
343,4	Gef.	C	55,66	H	4,74	N	20,38	S	9,53 (Hey d8)

10. Dehydrierung von 17k: 35a

Ein Gemisch von 343 mg (1,0 mmol) 17k, 5 ml Benzol, 127 mg (1,0 mmol) Iod

und 0,5 ml (3,6 mmol) Triethylamin kochte man 1,5h am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde von einer Trübung abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Aufnehmen mit Isopropanol gab 262 mg (77 %) braune Kristalle mit Schmp. 103°-105°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Ether/Petrolether) schmolz bei 115,5°-116,5°(Zers.).

$C_{16}H_{15}N_5O_2S$	Ber.	C	56,29	H	4,43	N	20,51
341,4	Gef.	C	55,64	H	4,27	N	20,54 (Z 399)

11. 5-(p-Chlorphenyl)-5-(α.ß-dimethyl-hydrazino)-4-methyl-2-(p-nitrophenyl)-Abkömmling 17n

1,695 g (5,0 mmol) 4h, 1,073 g (5,0 mmol) 6n, 60 ml absol. Benzol und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin; 3 Tage bei Raumtemp. Nach Aufnehmen mit Methanol erhielt man 1,41 g (72 %) orange Kristalle mit Schmp. 123,5°-124°(Zers.); rein genug für die CH-Analyse.

$C_{17}H_{18}ClN_5O_2S$	Ber.	C	52,10	H	4,63	N	17,87
391,9	Gef.	C	52,52	H	4,67	N	17,88 (Zö 1.1.)

12. 5-(α-Methyl-hydrazino)-2.4-bis(p-nitrophenyl)-5-phenyl-Abkömmling 17o

995 mg (3,1 mmol) p-Nitrobenz-(p-nitrophenyl-hydrazid)-chlorid (4k), 516 mg (3,1 mmol) 6g, 25 ml absol. Benzol und 1,0 ml (7,2 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 2 Tage. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 1,256 g (90 %) 17o mit Schmp. 120°-121°(Zers.). Eine Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 124,5°-125°(Zers.).

$C_{21}H_{18}N_6O_4S$	Ber.	C	55,99	H	4,03	N	18,66	S	7,12
450,5	Gef.	C	55,85	H	4,04	N	18,28	S	7,18 (Stü 2.5.)

B. Ring/Ketten-Tautomere 5-Hydrazino 1.3.4-thiadiazoline 17 / N^2-Thioacyl-hydrazidine 18

1. Umsetzung von 4d mit 6e: Hydrazino-thiadiazolin 17d bzw. N^2-Thioacyl-hydrazidin 18c

2,307 g (10,0 mmol) 4d, 1,803 g (10,0 mmol) 6e, 30 ml Acetonitril und 2,5 ml (18,0 mmol) Triethylamin; 4 Tage bei Raumtemp. Durch Aufnehmen in Ether wurden 2,885 g (76 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 119°-121° gewonnen ("17d/18c"). Analysenrein (aus Ether/Petrolether) schmolz "17d/18c" bei 120,5°-122°.

$C_{22}H_{22}N_4S$	Ber.	C 70,56	H 5,92	N 14,96			
374,5	Gef.	C 70,88	H 6,09	N 14,69			(Z 477)

2. Versuche zur unabhängigen Synthese von N^4.N^4-Dimethyl-N^1-phenyl-N^2-thiobenzoyl-benzhydrazidin (18c)

a) 425 mg (2,0 mmol) S-Thiobenzoyl-thioglykolsäure, gelöst in 5,0 ml 1n-Natronlauge, wurden mit 509 mg (2,0 mmol) N^4.N^4-Dimethyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin (8b) (Lit. 30) 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wurden 502 mg (99 %) 8b unverändert mit Schmp. 97,5°-101,5° isoliert.

b) 534 mg (1,5 mmol) 30d wurden mit 333 mg (1,5 mmol) Phosphorpentasulfid in 9 ml Methylenchlorid 8h unter Rückfluß gekocht. Nach Zersetzen des überschüssigen P_2S_5 durch Rühren mit Wasser bei Raumtemp. über Nacht wurde die organische Phase abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Einengen i. Vak. gab ein gelbes Öl, das in Ether nur zu einer semikristallinen Masse erstarrte, die keiner weiteren Reinigung mehr zugänglich war.

3. N^2-Benzoyl-N^4.N^4-dimethyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin (30d) aus "17d/18c" und Mesitonitriloxid (27)

562 mg (1,5 mmol) "17d/18c", 15 ml Acetonitril und 266 mg (1,65 mmol) Mesitonitriloxid (27) wurden über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Durch

Absaugen erhielt man 100 mg (19 %) 30d, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 174°-177°. Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge konnten noch 315 mg (insg. 77 %) mit Schmp. 170°-174° gewonnen werden. Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 176°-177°.

$C_{22}H_{22}N_4O$	Ber.	C 73,72	H 6,19	N 15,63			
358,4	Gef.	C 73,66	H 6,25	N 15,82	(Z 34)		

Unabhängige Synthese von 30d

1,272 g (5,0 mmol) N^4.N^4-Dimethyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin (8b) in 34 ml absol. Pyridin versetzte man unter Eiskühlung mit 0,7 ml (etwa 5,5 mmol) Benzoylchlorid. Nach 2-tägigem Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung in Wasser gegossen. Absaugen gab 1,250 g (70 %) 30d mit Schmp. 161°-165°. Umlösen aus Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 172,5°-174,5°. Identifizierung durch IR-Vergleich.

4. 5-Morpholino-2.4.5-triphenyl-1.3.4-thiadiazolin (33c) aus "17d/18c" und Morpholin

1,122 g (3,0 mmol) "17d/18c", 10 ml Acetonitril und 10 ml Morpholin wurden 12h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 7h rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten saugte man von einer Trübung ab und engte die Lösung i. Vak. ein. Der ölige Rückstand konnte durch Anreiben zur Kristallisation gebracht werden. Mit Isopropanol kamen 704 mg (58 %) 33c, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 153°-155°(Zers.). Die Analysenprobe (farblose Kristalle aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz bei 161°-162°(Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich mit einem auf unabhängigem Wege synthetisierten Präparat (s. S. 105)

5. Umsetzung von 4h mit 6e : 5-Hydrazino-thiadiazolin 17l bzw. N^2-Thioacyl-hydrazidin 18a

1,017 g (3,0 mmol) 4h, 541 mg (3,0 mmol) 6e, 30 ml absol. Benzol und 2,0 ml (14,4 mmol) Triethylamin; 3 Tage bei Raumtemp. Aufnehmen in Isopropanol lieferte 852 mg (80 %) orange Kristalle mit Schmp.

126°-128°(Zers.) ("171/18a"). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 132°(Zers.).

$C_{17}H_{19}N_5O_2S$	Ber.	C	57,13	H	5,36	N	19,59	S	8,97
357,4	Gef.	C	57,10	H	5,54	N	19,69	S	8,99 (Z 365/I)

6. $N^1.N^4.N^4$-Trimethyl-N^2-(p-nitrobenzoyl)-benzhydrazidin (30a) aus "171/18a" und Mesitonitriloxid (27)

357 mg (1,0 mmol) "171/18a", 15 ml Acetonitril und 177 mg (1,1 mmol) Mesitonitriloxid (27) wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1h gekocht. Nach dem Erkalten engte man i. Vak. ein und nahm den Rückstand in Isopropanol auf. Nach Absaugen und Waschen mit Petrolether verblieben 278 mg (81 %) 30a, gelbe Kristalle mit Schmp. 152°-153°(braun). Umlösen aus Isopropanol änderte den Schmelzbereich nicht mehr.

$C_{17}H_{19}N_5O_3$	Ber.	C	59,81	H	5,61	N	20,52
341,4	Gef.	C	59,60	H	5,67	N	20,73 (Z 524)

7. 5-Methoxy-thiadiazolin 32b aus "171/18a" und Methanol, s. S. 109

8. "171/18a" + Morpholin

357 mg (1,0 mmol) "171/18a" und 10 ml Morpholin rührte man 1 Tag bei Raumtemp. Nach Einengen i. Vak. kamen mit Isopropanol 330 mg (92 %) orange Kristalle mit Schmp. 134°(Zers.), die identisch mit dem Edukt waren.

Auch nach 2-stündigem Erhitzen von "171/18a" mit überschüssigem Morpholin konnte lediglich unverändertes Ausgangsmaterial (83 %) isoliert werden. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

9. Umsetzung von 4h mit 6f : 5-Hydrazino-thiadiazolin 17m bzw. N^2-Thioacyl-hydrazidin 18b

1,356 g (4,0 mmol) 4h, 889 mg (4,0 mmol) 6f, 50 ml absol. Benzol und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin; 3 Tage bei Raumtemp. Aufnehmen mit Ether gab 1,246 g (78 %) orange Kristalle mit Schmp. 112°-114°(Zers.).

Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich von "17m/18b" auf 117,5°-118°(Zers.).

$C_{19}H_{21}N_5O_3S$	Ber.	C	57,13	H	5,30	N	17,53	S 8,03
399,5	Gef.	C	57,37	H	5,52	N	17,61	S 8,01 (Z 220)

10. N^1-Methyl-N^3-(N-morpholino)-N^2-(p-nitrobenzoyl)-benzamidrazon (30b) aus "17m/18b" und Mesitonitriloxid (27)

399 mg (1,0 mmol) "17m/18b", 15 ml Acetonitril und 177 mg (1,1 mmol) Mesitonitriloxid (27) wurden über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1,5h auf 70°erwärmt. Nach dem Erkalten wurde i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Isopropanol aufgenommen: 292 mg (76 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 131,5°-135°(braun). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 30b bei 138°-139,5°(braun).

$C_{19}H_{21}N_5O_4$	Ber.	C	59,52	H	5,52	N	18,27
383,4	Gef.	C	59,22	H	5,77	N	18,27 (Z 525)

11. 5-Methoxy-thiadiazolin 32b aus "17m/18b" und Methanol, s. S. 109

12. Umsetzung von 4d mit 6f : 5-Hydrazino-thiadiazolin 17e bzw. N^2-Thioacyl-hydrazidin 18d

2,307 g (10,0 mmol) 4d, 2,223 g (10,0 mmol) 6f, 30 ml Acetonitril und 2,5 ml (17,9 mmol) Triethylamin; 4 Tage bei Raumtemp. Nach dem Absaugen wurde mit Wasser und Acetonitril gewaschen: 2,593 g (62 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 132°-133°(braun). Einengen der Mutterlauge i. Vak. erhöhte die Ausbeute an "17e/18d" auf 68 %. Das Analysenpräparat (aus Acetonitril) schmolz bei 139°-140,5°(braun).

$C_{24}H_{24}N_4OS$	Ber.	C	69,21	H	5,81	N	13,45
416,5	Gef.	C	69,16	H	5,75	N	13,37 (Gr 1760 A)

13. N^2-Benzoyl-N^3-(N-morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (30e)

a) 2-Benzoyl-2-phenyl-thiobenzhydrazid

Die Lösung von 10,273 g (45,0 mmol) 6d in 68 ml Pyridin versetzte man

im Stickstoffstrom unter Eiskühlung allmählich mit 5,8 ml (etwa 50 mmol) Benzoylchlorid und erwärmte die rote Lösung 2h auf 80°. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen; das Öl erstarrte beim Anreiben zu gelben Kristallen, die in 100 ml 1n-Natronlauge gelöst wurden. Abfiltrieren von etwas Harz und Ansäuern mit Eisessig gab 14,510 g (97 %) 2-Benzoyl-2-phenyl-thiobenzhydrazid als gelbe Kristalle mit Schmp. 147,5°-149°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 150°-152°). Man identifizierte durch IR-Vergleich.

b) 2.4.5-Triphenyl-1.3.4-thiadiazolium-chlorid (29b)

Eine Mischung von 6,648 g (20,0 mmol) 2-Benzoyl-2-phenyl-thiobenzhydrazid, 140 ml Ethanol und 20 ml conc. Salzsäure wurde 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Einengen i. Vak. kamen mit Isopropanol/Ether 5,867 g (84 %) 29b, farblose Kristalle mit Schmp. 258°-260°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 254°-257°), die durch IR-Vergleich identifiziert wurden.

c) Thioacyl-hydrazidin 18d

2,105 g (6,0 mmol) 29b, suspendiert in 30 ml Acetonitril, wurden mit 612 mg (6,0 mmol) N-Amino-morpholin und 1,5 ml (10,8 mmol) Triethylamin 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und Waschen mit Acetonitril und Wasser lieferte 800 mg (32 %) fast farblose Kristalle mit Schmp. 132°-133° (braun). Durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. konnten noch 614 mg (insg. 57 %) mit Schmp. 128°-130°(braun) gewonnen werden (Lit. 31: Schmp. 134,5°-135,5°). Identifizierung durch IR-Vergleich.

d) N^2-Benzoyl-N^3-(N-morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (30e)

833 mg (2,0 mmol) des Produkts von c), 20 ml Acetonitril und 355 mg (2,2 mmol) Mesitonitriloxid (27) wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen erhielt man 596 mg (74 %) 30e, farblose Kristalle mit Schmp. 178°-179°. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 30e bei 179,5°-180°.

$C_{24}H_{24}N_4O_2$	Ber.	C	71,98	H	6,04	N	13,99
400,5	Gef.	C	72,21	H	6,09	N	13,72 (Z 80)

14. N^2-Benzoyl-hydrazidin 30e aus "17e/18d" und Mesitonitriloxid (27)

Eine Suspension von 833 mg (2,0 mmol) "17e/18d" und 355 mg (2,2 mmol) Mesitonitriloxid (27) in 20 ml Acetonitril rührte man 1 Tag bei Raumtemp. Absaugen gab 343 mg (43 %) 30e mit Schmp. 176°-178°. Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge wurden noch 136 mg (insg. 60 %) mit Schmp. 174°-176° erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

15. Unabhängige Synthese des Acylhydrazidins 30e

a) N^3-(N-Morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (8a)

7,405 g (20,0 mmol) S-Methyl-N-phenyl-N-thiobenzoyl-hydrazinium-iodid (7a) (Lit. 15) und 4,494 g (44,0 mmol) N-Amino-morpholin wurden in 60 ml Ethanol über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 5 ml Triethylamin rührte man weitere 5h und engte anschließend i. Vak. ein. Aus dem Rückstand kamen mit Isopropanol 3,880 g (66 %) N^3-(N-Morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (8a) mit Schmp. 119°-122°. Das hellgelbe Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 124,5°-125°.

$C_{17}H_{20}N_4O$	Ber.	C	68,90	H	6,80	N	18,90
296,4	Gef.	C	68,89	H	6,77	N	18,74 (Z 87)

b) N^2-Benzoyl-N^3-(N-morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (30e)

Zu 1,482 g (5,0 mmol) 8a in 34 ml absol. Pyridin gab man unter Eiskühlung 0,7 ml (5,5 mmol) Benzoylchlorid und rührte die braune Lösung 2 Tage bei Raumtemp. Eine Trübung wurde abgesaugt, das klare Filtrat in Wasser eingegossen. Nach einstdg. Rühren kam ein Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde: 889 mg (44 %) 30e mit Schmp. 168°-173°. Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 178,5°-180°. Identifizierung durch IR-Vergleich.

16. 5-Methoxy-thiadiazolin 32a aus "17e/18d" und Methanol, s. S.108

C. Bis-hydrazonoyl-sulfide 19

1. [2-Phenyl-hydrazono-pyruvoyl]-[2'-phenyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19a)

1,956 g (10,0 mmol) Brenztraubensäure-phenylhydrazid-chlorid (41), 25 ml absol. Benzol, 2,283 g (10,0 mmol) 6d und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin; 4 Tage bei Raumtemp. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 2,830 g (73 %) 19a, gelbe Kristalle mit Schmp. 144°-145°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril erhöhte den Schmelzbereich auf 163°-165°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz 19a bei 168°-169°(Zers.).

$C_{22}H_{22}N_4OS$	Ber.	C	68,02	H	5,19	N	14,42
388,5	Gef.	C	68,07	H	5,01	N	14,26 (Gr 1682)

2. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19a + Mesitonitriloxid (27)

777 mg (2,0 mmol) 19a und 355 mg (2,2 mmol) 27 :

a) 1 Tag bei Raumtemp. in 20 ml Acetonitril. Absaugen gab 700 mg (90 %) 19a mit Schmp. 161,5°-162,5°(Zers.).

b) 1 Tag bei Raumtemp. und 3h rückfließendes Kochen in 20 ml Methylenchlorid. Nach Einengen i. Vak. und Aufnehmen in Petrolether erhielt man 673 mg (87 %) 19a mit Schmp. 161,5°-162,5°(Zers.).

Die Identifizierung des bei a) und b) erhaltenen Materials erfolgte durch IR-Vergleich.

3. [2-Phenyl-hydrazono-benzoyl]-[hydrazono-benzoyl]-sulfid (19b)

2,307 g (10,0 mmol) 4d, 30 ml absol. Benzol, 1,522 g (10,0 mmol) 6b und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin; 2 Tage bei Raumtemp. Absaugen, Waschen mit Wasser und Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol gab 2,671 g (77 %) 19b, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 125°-126°(Zers.).

$C_{20}H_{18}N_4S$	Ber.	C	69,34	H	5,24	N	16,17
346,5	Gef.	C	69,18	H	5,25	N	16,17 (Z 56)

4. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19b + Mesitonitriloxid (27)

669 mg (2,0 mmol) 19b und 355 mg (2,2 mmol) 27 :

a) 1 Tag bei Raumtemp. in 20 ml Acetonitril. Nach Absaugen und Einengen der Mutterlauge i. Vak. erhielt man 505 mg (73 %) Ausgangsmaterial 19b wieder (Schmp. 124°-124,5°, Zers.).

b) 1 Tag bei Raumtemp. und dreistdg. Rückflußkochen in 20 ml Methylenchlorid. Nach Abfiltrieren einer Trübung wurde i. Vak. eingeengt. Mit Petrolether konnten 507 mg (73 %) 19b mit Schmp. 122°-124°(Zers.) zurückgewonnen werden. Identifizierung durch IR-Vergleich.

5. [2-Phenyl-hydrazono-benzoyl]-[2'-methyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19c)

2,306 g (10,0 mmol) 4d, 30 ml absol. Benzol, 2,028 g (10,0 mmol) 6c und 6,0 ml (43,1 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 2 Tage. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 2,098 g (58 %) 19c, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 114°-115°(Zers.). Durch Einengen der benzolischen Mutterlauge i. Vak. und Aufnehmen in Methanol wurden noch 573 mg (insg. 74 %) mit Schmp. 113,5°-114,5°(Zers.) gewonnen. Umlösen aus Methylenchlorid/Methanol erhöhte den Schmelzbereich auf 121,5°-122,5°(Zers.).

$C_{21}H_{20}N_4S$	Ber.	C	69,96	H	5,59	N	15,54
360,5	Gef.	C	69,81	H	5,57	N	15,32 (Gr 1429)

6. Umsetzung von 19c mit Mesitonitriloxid (27) :

a) bei Raumtemperatur

721 mg (2,0 mmol) 19c wurden in 20 ml Acetonitril mit 355 mg (2,2 mmol) 27 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen isolierte man 576 mg (80 %) des Ausgangsmaterials 19c (Schmp. 111°-112,5°, Zers.), was durch IR-Vergleich gesichert wurde.

b) in siedendem Methylenchlorid : N^2-Benzoyl-N^4-methyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin (30c)

1,091 g (3,0 mmol) 19c wurden in 25 ml Methylenchlorid mit 532 mg (3,3 mmol) 27 über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend kochte man 3h am Rückflußkühler und saugte nach dem Erkalten von einer Trübung ab. Das Filtrat wurde i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Petrolether kurz aufgekocht. Absaugen und Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol gab 501 mg (49 %) 30c, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 172°-173° (Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 176°-177° (Zers.).

$C_{21}H_{20}N_4O$	Ber.	C	73,23	H	5,85	N	16,27
344,4	Gef.	C	73,30	H	5,95	N	16,19 (Z112/I)

7. [2-Phenyl-hydrazono-benzoyl]-[2'-benzyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19d)

2,308 g (10,0 mmol) 4d, 30 ml absol. Benzol, 2,423 g (10,0 mmol) 2-Benzyl-thiobenzhydrazid (6g) und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin; 2 Tage bei Raumtemp. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 3,242 g (74 %) 19d, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 113°-114,5°(orange). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz 19d bei 115°-116°.

$C_{27}H_{24}N_4S$	Ber.	C	74,28	H	5,54	N	12,83
436,6	Gef	C	74,46	H	5,55	N	12,64 (Gr 1391)

8. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19d + Mesitonitriloxid (27)

a) bei Raumtemperatur

In 20 ml Acetonitril wurden 873 mg (2,0 mmol) 19d mit 355 mg (2,2 mmol) 27 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Absaugen lieferte 398 mg (46 %) 19d mit Schmp. 114° - 115° (orange). Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge wurden weitere 152 mg (insg. 63 % Ausgangsmaterial) mit Schmp. 109,5°- 110,5°(orange) gewonnen. Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

b) in siedendem Acetonitril

436 mg (1,0 mmol) 19d wurden mit 177 mg (1,1 mmol) 27 in 10 ml Acetonitril 4h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 4h rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten engte man i. Vak. ein. Mit Methanol konnte der Rückstand zur Kristallisation gebracht werden: 381 mg (87 %) Ausgangsmaterial 19d mit Schmp. 115°-116°(orange). Die Identität wurde durch IR-Vergleich sichergestellt.

9. 4-Benzyl-1.3.6-triphenyl-1.4-dihydro-tetrazin (22b) aus 19d

873 mg (2,0 mmol) 19d und 15 ml Morpholin wurden 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Nach Abfiltrieren einer Trübung konzentrierte man i. Vak. Die orange, semikristalline Masse kristallisierte nach 2 Tagen durch und wurde in Isopropanol aufgenommen: 521 mg (65 %) 22b, orange Kristalle mit Schmp. 134°-137°. Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 150,5°-151,5°.

$C_{27}H_{22}N_4$	Ber.	C	80,57	H	5,51	N	13,92
402,5	Gef.	C	80,74	H	5,46	N	13,58 (Z 318/Ho 9.3.)

10. Bis-[2-phenyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19e)

2,307 g (10,0 mmol) 4d, 70 ml absol. Benzol, 2,283 g (10,0 mmol) 6d und 6,0 ml (43,1 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 3 Tage. Absaugen und Waschen mit Wasser lieferte 3,70 g (87 %) 19e, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 161,5°-162,5°(Zers.). Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge wurden mit Isopropanol noch 158 mg (insg. 91 %) mit Schmp. 160°-161,5° (Zers.) gewonnen. Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 171°-173°(Zers.).

$C_{26}H_{22}N_4S$	Ber.	C	73,90	H	5,25	N	13,26
422,6	Gef.	C	73,90	H	5,24	N	12,99 (Ho 7.)

11. Weitere Wege zum Bis-hydrazonoyl-sulfid 19e

a) 2,40 g (5,28 mmol) Bis-(2-phenyl-hydrazono-benzoyl)-disulfid (38) (Lit. 62), 120 ml Methylenchlorid, 2,40 g (10,4 mmol) 4d und 5,0 ml

(35,9 mmol) Triethylamin wurden 3h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen i. Vak. kamen mit Ethanol 1,638 g (73 %; bez. auf 38) 19e mit Schmp. 164°-166°(Zers.). Identifizierung durch IR-Vergleich.

b) nach D. H. BARTON (Lit. 62): Umsetzung von 4d mit Natriumsulfid.

c) nach P. WOLKOFF (Lit. 38): Umsetzung von 4d mit Thioacetamid.

d) analog P. WOLKOFF (Lit. 38): 2,307 g (10,0 mmol) 4d wurden in 50 ml absol. Benzol mit 686 mg (5,0 mmol) Thiobenzamid und 2,125 g (21,0 mmol) Triethylamin 1 Tag bei Raumtemp. gerührt und anschließend 1h rückfließend gekocht. Noch heiß saugte man von Triethylammoniumchlorid ab und erhielt nach dem Erkalten 1,28 g (61 %) 19e mit Schmp. 168°-170° (Zers.). Die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

e) 2,106 g (6,0 mmol) 29b (s. S. 94) rührte man in 30 ml Ethanol mit 1,427 g (13,2 mmol) Phenylhydrazin 3h bei Raumtemp. Absaugen gab 1,310 g (52 %) 19e mit Schmp. 153°-156°(Zers.). Aus der Mutterlauge kamen nach Aufbewahren über Nacht noch 859 mg (insg. 86 %) mit Schmp. 153°-156°(Zers.). Strukturelle Sicherung durch IR-Vergleich.

12. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19e + Mesitonitriloxid (27)

845 mg (2,0 mmol) 19e und 355 mg (2,2 mmol) 27 wurden in 25 ml Acetonitril über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten isolierte man 833 mg (99 %) 19e mit Schmp. 163,5°-165°(Zers.).

Analoge Umsetzung in Methylenchlorid: 98 % Ausgangsmaterial.

Die Identifizierung der beiden Präparate erfolgte durch IR-Vergleich.

13. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19e + Methanol

Ein Gemisch von 845 mg (2,0 mmol) 19e und 20 ml Methanol wurde 3h rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten isolierte man 760 mg (87 %) Ausgangsmaterial, dessen Struktur durch IR-Vergleich sichergestellt wurde

14. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19e + Methyliodid

845 mg (2,0 mmol) 19e, 20 ml Acetonitril und 0,4 ml Methyliodid wurden 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und Einengen der Mutterlauge gab 809 mg (96 %) des Ausgangsmaterials 19e wieder. Identifizierung durch IR-Vergleich.

15. [2-Methyl-hydrazono-(p-nitrobenzoyl)]-[2'-methyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19f)

Die Lösung von 1,695 g (5,0 mmol) 4h, 1,013 g (5,0 mmol) 6c und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin in 60 ml Methylenchlorid wurde 1 Tag bei Raumtemp. aufbewahrt. Man extrahierte mit Wasser und trocknete über Natriumsulfat. Einengen i. Vak. und Aufnehmen mit Isopropanol lieferte 1,385 g (81 %) 19f, gelbe Kristalle mit Schmp. 96°-98°(Zers.). Da beim Umkristallisieren aus Isopropanol teilweise Zersetzung eintrat, bereitete man die Analysenprobe durch Wiederholung der Umsetzung mit reinsten Ausgangskomponenten ; Schmp. 107°(Zers.).

$C_{16}H_{17}N_5O_2S$	Ber.	C 55,96	H 4,99	N 20,39	S 9,34			
343,4	Gef.	C 56,04	H 5,02	N 20,10	S 9,26	(Hey c5)		

^{1}H-NMR-Daten: τ 6,75 und 6,80 (beide Signale als Dublett mit einer Kopplungskonstante von 4 Hz, -NH-CH_3).

16. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19f + Mesitonitriloxid (27)

687 mg (2,0 mmol) 19f wurden mit 355 mg (2,2 mmol) 27 in 15 ml Methylenchlorid 1 Tag bei Raumtemp. gerührt und anschließend 3h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten konzentrierte man i. Vak., doch isolierte man nur ein dunkles Öl, das nicht kristallin erhalten werden konnte.

Auch in Acetonitril als Lösungsmittel war kein besseres Resultat zu erzielen.

In einem Blindversuch wurde die Lösung von 343 mg (1,0 mmol) 19f in 10ml Methylenchlorid 1 Tag bei Raumtemp. gerührt und anschließend 3h rückfließend gekocht. Nach dem Einengen i. Vak. kristallisierten beim Anreiben mit Isopropanol lediglich 89 mg (26 %) 19f mit Schmp. 96°-98°

wieder aus. Der Rest blieb ein dunkles Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

17. [2-Methyl-hydrazono-(p-nitrobenzoyl)]-[2'-benzyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19g)

a) Aus Hydrazidhalogenid 4h und Thiohydrazid 6g

1,695 g (5,0 mmol) 4h, 60 ml absol. Benzol, 1,212 g (5,0 mmol) 6g und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 3 Tage. Einengen i. Vak. und Aufnehmen mit Methanol lieferte 1,681 g (80 %) 19g, gelbe Kristalle mit Schmp. 115°-116,5°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz bei 119°-120°(Zers.).

$C_{22}H_{21}N_5O_2S$	Ber.	C 62,99	H 5,05	N 16,69	S 7,64			
419,5	Gef.	C 63,11	H 5,12	N 16,47	S 7,71	(Z 216/I)		

^{1}H-NMR-Daten: τ 6,85 (Dublett, Kopplungs-Konst. 4 Hz; -NH-$\underline{CH}_3$),
τ 5,4 (Dublett, Kopplungs-Konst. 4 Hz; -NH-$\underline{CH}_2$-C_6H_5).

b) Aus Hydrazidhalogenid 4c und Thiohydrazid 6p

555 mg (1,5 mmol) 4c, 15 ml absol. Benzol, 317 mg (1,5 mmol) 6p und 1,5 ml (11,2 mmol) Triethylamin; 2 Tage bei Raumtemp. Nach Absaugen von Triethylammoniumbromid wurde i. Vak. eingeengt und der Rückstand mit Methanol angerieben: 347 mg (55 %) 19g mit Schmp. 114°-115°(Zers.). Identifizierung durch IR-Vergleich.

18. [2-Methyl-hydrazono-(p-nitrobenzoyl)]-[2'-phenyl-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19h)

3,390 g (10,0 mmol) 4h, 120 ml absol. Benzol, 2,284 g (10,0 mmol) 6d und 6,0 ml (43,1 mmol) Triethylamin 4 Tage bei Raumtemp. Dann wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 2,798 g (69 %) 19h, gelbe Kristalle mit Schmp. 136°-137°(Zers.). Aus der Mutterlauge kamen nach dem Einengen i. Vak. mit Methanol weitere 1,075 g 19h (insg. 96 %) mit Schmp. 136°-137°(Zers.). Der Schmelzbereich war auch nach Umlösen aus

Methylenchlorid/Methanol unverändert.

$C_{21}H_{19}N_5O_2S$	Ber.	C	62,21	H	4,73	N	17,27
405,5	Gef.	C	62,18	H	4,72	N	17,53 (Gr 1583)

^{1}H-NMR-Daten: τ 6,7 (Dublett, Kopplungs-Konst. 4 Hz; -NH-$\underline{CH_3}$).

19. Bis-hydrazonoyl-sulfid 19h + Mesitonitriloxid (27)

811 mg (2,0 mmol) 19h und 355 mg (2,2 mmol) 27 wurden in 20 ml Methylenchlorid über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend 3h am Rückflußkühler gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung kamen aus Methylenchlorid/Isopropanol 390 mg (48 %) des Ausgangsmaterials 19h mit Schmp. 134,5°-135°(Zers.). Man identifizierte durch IR-Vergleich.

20. Bis-[2-methyl-2-(p-nitrophenyl)-hydrazono-benzoyl]-sulfid (19i)

1,337 g (4,0 mmol) 5c (Lit. 96) und 960 mg (4,0 mmol) $Na_2S \cdot 9\ H_2O$ wurden in 30 ml Acetonitril 2,5 h bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und Waschen mit Acetonitril und heißem Wasser gab 337 mg (31 %) orange Kristalle mit Schmp. 203°-205,5°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz 19i bei 206°-207,5°(Zers.).

$C_{28}H_{24}N_6O_4S$	Ber.	C	62,21	H	4,47	N	15,54
540,6	Gef.	C	61,67	H	4,52	N	15,31 (Gr 1683)

21. Bis-[2.2-dimethyl-hydrazono-(p-nitrobenzoyl)]-sulfid (19j)

1,059 g (3,0 mmol) 5d (Lit. 31) und 720 mg (3,0 mmol) Natriumsulfid-nonahydrat in 25 ml Acetonitril wurden 2,5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen einer Trübung engte man i. Vak. ein. Digerieren des Rückstands mit Wasser und Umlösen aus Isopropanol lieferte 360 mg (58 %) 19j, orange Kristalle mit Schmp. 114°-117°. Das Analysenpräparat (aus Isopropanol) schmolz bei 133°-135°.

$C_{18}H_{20}N_6O_4S$	Ber.	C	51,91	H	4,85	N	20,18
416,5	Gef.	C	52,03	H	4,83	N	20,01 (Gr 1687)

D. 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazine 22

1. 1-(p-Chlorphenyl)-4-methyl-3.6-diphenyl-1.4-dihydrotetrazin (22a)

1,060 g (4,0 mmol) 4e, 30 ml absol. Benzol, 665 mg (4,0 mmol) 6g und 1,2 ml (8,6 mmol) Triethylamin; Reaktionszeit 2 Tage. Nach Abfiltrieren einer Trübung wurde i. Vak. eingeengt. Der rote, ölige Rückstand erstarrte im Kühlschrank zu Kristallen, die mit Isopropanol aufgenommen wurden: 1,050 g (73 %) 22a mit Schmp. 132°-135°. Die orange Analysenprobe (aus Isopropanol) schmolz bei 137,5°-139,5°.

$C_{21}H_{17}ClN_4$	Ber.	C	69,90	H	4,75	N	15,53
360,8	Gef.	C	70,05	H	4,93	N	15,31 (Stü A6 III)

2. 4-Benzyl-1.3.6-triphenyl-1.4-dihydrotetrazin (22b), s. S. 99

3. 4-Benzyl-1-(p-chlorphenyl)-3.6-diphenyl-1.4-dihydrotetrazin (22c)

1,060 g (4,0 mmol) 4e, 30 ml absol. Benzol, 969 mg (4,0 mmol) 6i und 1,2 ml (8,6 mmol) Triethylamin; 2 Tage bei Raumtemp. Nach Absaugen vom Triethylammoniumchlorid konzentrierte man i. Vak. Der gelbe Rückstand wurde aus Methylenchlorid/Isopropanol umgelöst: 1,077 g (62 %) 22c mit Schmp. 161,5°-164°. Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 170°-171,5°.

$C_{27}H_{21}ClN_4$	Ber.	C	74,22	H	4,84	N	12,82
436,9	Gef.	C	73,87	H	4,89	N	12,68 (Stü A7)

III. 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline 33 aus Hydrazidhalogeniden 4 und Thioamiden

1. 5-(N-Methyl-anilino)-2.4.5-triphenyl-Abkömmling 33a

2,728 g (12,0 mmol) 4d, 60 ml absol. Benzol, 2,864 g (12,6 mmol) N-Methyl-thiobenzanilid und 4,0 ml (28,7 mmol) Triethylamin wurden

1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen vom Triethylammoniumchlorid und Konzentrieren i. Vak. kamen mit Ether 2,726 g (54 %) 33a, blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 128°-131°(hellorange) (Lit. 31: Schmp. 129°-132°). Das Material war rein genug für weitere Umsetzungen; die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

2. 2.4.5-Triphenyl-1.3.4-thiadiazolium-iodid (29c) aus 33a und Methyliodid

843 mg (2,0 mmol) 33a wurden in 20 ml Acetonitril mit 852 mg (6,0 mmol) Methyliodid 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen isolierte man 561 mg (63 %) 29c, gelbe Kristalle mit Schmp. 233°-235°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril erhöhte den Schmelzbereich auf 236°-237°(Zers.).

$C_{20}H_{15}IN_2S$	Ber.	C	54,30	H	3,42	N	6,33
442,3	Gef.	C	54,53	H	3,28	N	6,06 (Z 184)

3. 5-Methoxy-2.4.5-triphenyl-1.3.4-thiadiazolin (32a) aus 33a und Methanol, s. S. 109

4. 2.4.5-Triphenyl-5-(N-piperidino)-Abkömmling 33b (Lit. 42)

5. Thiadiazolium-iodid 29c aus 33b und Methyliodid

797 mg (2,0 mmol) 33b wurden mit 0,4 ml (6,0 mmol) Methyliodid in 20 ml Methylenchlorid wie unter 2. beschrieben umgesetzt: 782 mg (88 %) 29c mit Schmp. 222°-225°(Zers.). Das IR-Spektrum war identisch mit dem unter 2. beschriebenen Präparat von 29c.

6. 5-Morpholino-2.4.5-triphenyl-Abkömmling 33c

2,728 g (12,0 mmol) 4d, 60 ml absol. Benzol, 2,612 g (12,6 mmol) N-Thiobenzoyl-morpholin und 4,0 ml (28,7 mmol) Triethylamin wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Absaugen des Triethylammoniumchlorids und Einengen des Filtrats i. Vak. gab ein dunkelgelbes Öl, das mit

Ether aufgenommen wurde. Durch Anreiben kamen 4,721 g (95 %) 33c als farblose Kristalle mit Schmp. 151°-153°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz bei 161°-162°(Zers.).

$C_{24}H_{23}N_3OS$	Ber.	C 71,79	H 5,77	N 10,46	S 7,99			
401,5	Gef.	C 71,84	H 5,75	N 10,26	S 8,02	(Z 187)		

7. 5-Methyl-4-(p-nitrophenyl)-2-phenyl-5-(N-piperidino)-Abkömmling 33d

2,757 g (10,0 mmol) 4j, 20 ml absol. Benzol, 1,575 g (11,0 mmol) Thioacetpiperidin und 3,0 ml (21,5 mmol) Triethylamin rührte man 4 Tage bei Raumtemp. Das Triethylammoniumchlorid wurde abgesaugt und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Nach Aufnehmen in Acetonitril und Zugabe einiger Impfkristalle kamen 2,570 g (67 %) orange Kristalle mit Schmp. 134,5°-136°(rot) (Lit. 31: Schmp. 136°-138°). Das Material war rein genug für weitere Umsetzungen; die Identifizierung erfolgte durch IR-Vergleich.

8. 4-(p-Nitrophenyl)-2.5-diphenyl-5-phenylamino-Abkömmling 33e

1,378 g (5,0 mmol) 4j, 15 ml absol. Benzol, 1,173 g (5,5 mmol) Thiobenzanilid und 2,0 ml (14,4 mmol) Triethylamin wurden 4 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und sorgfältiges Waschen mit Wasser lieferte 2,081 g (92 %) hellbraune Kristalle mit Schmp. 145°-146°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Acetonitril) zeigte den gleichen Schmelzbereich.

$C_{26}H_{20}N_4O_2S$	Ber.	C 69,01	H 4,45	N 12,38	S 7,08			
452,5	Gef.	C 69,19	H 4,47	N 12,11	S 6,93	(Z 61)		

9. 2-(p-Nitrophenyl)-4.5-diphenyl-5-(N-piperidino)-Abkömmling 33f

4,580 g (16,6 mmol) 4i, 85 ml absol. Benzol, 3,573 g (17,4 mmol) Thiobenzoyl-piperidin und 6,0 ml (43,1 mmol) Triethylamin wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Nach Absaugen von Triethylammoniumchlorid engte man i. Vak. ein. Das rote Öl wurde in Acetonitril aufgenommen und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht: 6,841 g (92 %) intensiv orange Kristalle mit Schmp. 156°-158°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 151°-153°).

Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril änderte den Schmelzbereich nicht. Identifizierung durch IR-Vergleich.

10. Umsetzung von 33f mit Methyliodid

a) bei Raumtemperatur

889 mg (2,0 mmol) 33f, 20 ml Acetonitril und 0,4 ml (6,0 mmol) Methyliodid wurden 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen lieferte 350 mg (39 %) des Ausgangsmaterials 33f (Schmp. 169°-172°,Zers.) zurück. Wegen des scheinbar um über 10° höheren Zersetzungsbereichs wurde eine Analysenprobe hergestellt (aus Methylenchlorid/Acetonitril), die ebenfalls bei 169°-172°(Zers.) schmolz.

$C_{25}H_{24}N_4S$	Ber.	C 67,54	H 5,44	N 12,66		
444,6	Gef.	C 67,42	H 5,34	N 12,53	(Ho 6.2.)	

b) in siedendem Acetonitril

Die Lösung von 1,334 g (3,0 mmol) 33f und 0,4 ml (6,0 mmol) Methyliodid in 20 ml Acetonitril wurde 4 Tage bei Raumtemp. gerührt und anschließend noch 2 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten engte man i. Vak. ein und nahm das rote Öl in Ether auf. Nach 1-stündigem Rühren konnte man eine gelbe, semikristalline Masse (Schmp. 95°-120°, Zers.) absaugen. Lösen in wenig Methylenchlorid und Ausfällen mit viel Ether lieferte 1,152 g gelbe Kristalle mit Schmp. 124°-127°(rot). Die Analysenwerte stimmten jedoch weder mit denen von 33f noch mit jenen des erwarteten Thiadiazolium-iodids überein.

Gef. C 51,87 H 4,88 N 8,34

11. 5-Amino-thiadiazolin 33f + Methanol

1,334 g (3,0 mmol) 33f in 25 ml Methanol wurden 3 Tage bei Raumtemp. gerührt und anschließend 8 h am Rückflußkühler gekocht. Absaugen nach dem Erkalten lieferte 1,305 g (98 %) des Ausgangsmaterials 33f mit Schmp. 154,5°-156°(Zers.) wieder. Identifizierung durch IR-Vergleich.

12. 5-Amino-thiadiazoline 33 + Mesitonitriloxid (27)

33d, 33e und 33f wurden mit 10-prozentigem Überschuß an 27 in Acetonitril bei Raumtemp. (1 Tag) und in siedendem Methylenchlorid (1-2 h) umgesetzt. In allen Fällen wurde in unterschiedlichen Ausbeuten das unveränderte Thiadiazolin 33 wieder isoliert, was jeweils durch IR-Vergleich sichergestellt wurde.

13. Umsetzung von Hydrazidhalogenid 4h mit Thioacetpiperidin

3,390 g (10,0 mmol) 4h, 60 ml absol. Benzol, 1,433 g (10,0 mmol) Thioacetpiperidin und 4,0 ml Triethylamin wurden 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Man saugte vom Triethylammoniumbromid ab und konzentrierte das Filtrat i. Vak. Der harzige Rückstand kristallisierte mit Acetonitril zu 1,310 g dunkelbraun-glänzenden Plättchen mit Schmp. 153°-155°. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz das Produkt bei 159°-160°.

$C_{10}H_9N_3O_2S$	Ber.	C	51,05	H	3,86	N	17,86	S	13,63
235,3	Gef.	C	51,22	H	4,00	N	17,88	S	13,58 (Z 443)

IV. 5-Alkoxy-1.3.4-thiadiazoline 32

1. 5-Methoxy-2.4.5-triphenyl-Abkömmling 32a

a) Aus "17e/18d" und Methanol

417 mg (1,0 mmol) "17e/18d" und 20 ml Methanol wurden über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 h am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kristallisierten 200 mg (58 %) 32a, farblose Kristalle mit Schmp. 116°-117°(Zers.). Die i. Vak. eingeengte Mutterlauge lieferte noch 112 mg (insg. 90 %) mit Schmp. 117°-118,5°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz die Verbindung bei 119°-120°(Zers.).

$C_{21}H_{18}N_2OS$	Ber.	C	72,80	H	5,24	N	8,09	S	9,25
346,4	Gef.	C	72,63	H	5,29	N	8,01	S	9,17 (Z 530)

b) Aus 33a und Methanol

843 mg (2,0 mmol) 33a und 20 ml Methanol wurden 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen isolierte man 413 mg 32a mit Schmp. 98°-99°(Zers.). 133 mg aus der Mutterlauge (Schmp. 113°-116°, Zers.) steigerten die Ausbeute auf 79 %. Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol erhöhte den Schmelzbereich auf 119°-120°(Zers.). Die IR-Spektren der unter a) und b) beschriebenen Präparate waren identisch.

2. 5-Methoxy-4-methyl-2-(p-nitrophenyl)5-phenyl-Abkömmling 32b

a) Aus "171/18a" und Methanol

715 mg (2,0 mmol) "171/18a" und 20 ml Methanol wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 h rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde i. Vak. eingeengt und der ölige Rückstand mit Isopropanol zur Kristallisation gebracht: 432 mg (66 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 76°-79°(Zers.). Einmaliges Umlösen aus Methanol erhöhte den Schmelzbereich auf 92,5°-93,5°(Zers.).

$C_{16}H_{15}N_3O_3S$	Ber.	C 58,35	H 4,59	N 12,76	S 9,73			
329,4	Gef.	C 58,29	H 4,53	N 12,88	S 9,44	(Z 522)		

b) Aus "17m/18b" und Methanol

200 mg (0,5 mmol) "17m/18b" und 10 ml Methanol wurden wie unter a) beschrieben umgesetzt. Man isolierte 62 mg (38 %) 32b mit Schmp. 75°-77,5°(Zers.). Die Identität mit dem unter a) beschriebenen Präparat wurde durch IR-Vergleich sichergestellt.

3. 5-(p-Chlorphenyl)-5-methoxy-4-methyl-2-(p-nitrophenyl)-Abkömmling 32c

17n wurde wie auf S. 89 beschrieben bereitet. Umlösen des Rohprodukts aus Methylenchlorid/Methanol gab 32c, gelbe Kristalle mit Schmp. 154°-156°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Methanol) schmolz

die Verbindung bei 165°-166°(Zers.).

$C_{16}H_{14}ClN_3O_3S$	Ber.	C	52,82	H	3,88	N	11,55	S	8,81
363,8	Gef.	C	53,02	H	4,07	N	11,99	S	8,95 (Z 219)

V. 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione 24 und -3-one 52

1. 4-Benzyl-1-methyl-Abkömmling 24a

2,74 g (10,0 mmol) 10a, suspendiert in 30 ml Ethanol, und 3,0 ml (etwa 27 mmol) Benzylhydrazin wurden 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 7,0 ml Triethylamin wurde dann 1 Tag bei Raumtemp. aufbewahrt, wobei deutliche Mercaptan-Entwicklung zu bemerken war. Anschließendes Einengen i. Vak. gab ein gelbes Öl, welches nach Anreiben mit Isopropanol kristallisierte: 663 mg (30 %) farblose Kristalle mit Schmp. 90°-93°. Analysenrein (aus Ether/Petrolether) schmolz 24a bei 96°-97°.

$C_{10}H_{12}N_4S$	Ber.	C	54,52	H	5,49	N	25,43	S	14,56
220,3	Gef.	C	54,82	H	5,47	N	25,51	S	14,63 (Z 295)

2. 4-Methyl-[6.1-a]-tetrahydro-isochinolino-Abkömmling 24b

Eine Suspension von 1,812 g (5,0 mmol) 10d in 15 ml Ethanol wurde mit 0,8 ml (13,0 mmol) Methylhydrazin 1 h bei Raumtemp. gerührt. Man ließ in 140 ml Wasser einfließen und saugte ab: 982 mg (70 %) 24b mit Schmp. 185°-187°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril änderte den Schmelzbereich nicht mehr.

$C_{11}H_{12}N_4S$	Ber.	C	56,87	H	5,21	N	24,12	S	13,80
232,3	Gef.	C	57,00	H	5,10	N	23,94	S	13,90 (Ho 5.)

3. 1.4-Dibenzyl-6-phenyl-Abkömmling 24c

Eine Suspension von 853 mg (2,0 mmol) 10e in 10 ml Ethanol versetzte man mit 610 mg (5,0 mmol) Benzylhydrazin. Nach 15-min. Rühren bei Raumtemp. wurde 1,0 ml Triethylamin zugegeben und 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Man kochte noch 1 h unter Rückfluß; beim Erkalten trat

Kristallisation ein: 490 mg (66 %) 24c, gelbe Kristalle mit Schmp. 157°-158° (aus Methylenchlorid/Isopropanol).

$C_{22}H_{20}N_4S$	Ber.	C	70,94	H	5,41	N	15,04	S	8,61
372,5	Gef.	C	71,05	H	5,41	N	14,96	S	8,54 (M 22/2)

4. 4-Methyl-1.6-diphenyl-Abkömmling 24d

Eine Suspension von 2,061 g (5,0 mmol) 10f in 20 ml Ethanol wurde mit 0,6 ml (10,0 mmol) Methylhydrazin und 1,5 ml Triethylamin versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Absaugen lieferte 1,067 g (76 %) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 191°-192° (Lit. 15: Schmp. 189°-190°). Aus der i. Vak. eingedampften Mutterlauge konnten mit Isopropanol noch 217 mg (insg. 91 %) mit Schmp. 188°-189° gewonnen werden. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 24d bei 191,5°-192°.

$C_{15}H_{14}N_4S$	Ber.	C	63,80	H	5,00	N	19,84	S	11,36
282,4	Gef.	C	63,70	H	5,07	N	19,69	S	11,19 (Z 488)

5. 4-Methyl-1.6-diphenyl-1.4-dihydro-tetrazin-3-on (52a)

565 mg (2,0 mmol) 24d und 355 mg (2,2 mmol) Mesitonitriloxid (27) wurden in 20 ml Methylenchlorid über Nacht bei Raumtemp. gerührt; nach 2 h begann das Reaktionsprodukt auszukristallisieren. Man kochte schließlich noch 2 h am Rückflußkühler und arbeitete in der üblichen Weise auf: 492 mg (92 %) 52a, farblose Kristalle mit Schmp. 203°-204° (aus Methylenchlorid/Isopropanol).

$C_{15}H_{14}N_4O$	Ber.	C	67,65	H	5,30	N	21,04		
266,3	Gef.	C	67,53	H	5,21	N	21,12		(Z 502)

6. 4-Benzyl-1.6-diphenyl-Abkömmling 24e

2,061 g (5,0 mmol) 10f, suspendiert in 20 ml Ethanol, wurden mit 1,22 g (10,0 mmol) Benzylhydrazin und 2,0 ml Triethylamin 1 Tag bei Raumtemp. unter Stickstoff gerührt. Nach dem Einengen i. Vak. wurde das Öl durch Anreiben mit Isopropanol zur Kristallisation gebracht: 1,129 g (63 %) farblose Kristalle, die bei 121°-122° schmolzen. Umlösen

aus Methylenchlorid/Isopropanol steigerte den Schmelzpunkt auf 128°-128,5°.

$C_{21}H_{18}N_4S$	Ber.	C	70,36	H	5,06	N	15,63	S	8,94	
358,5	Gef.	C	70,31	H	5,14	N	15,37	S	9,01	(Hey h3)

7. 1-(p-Methoxyphenyl)-4-methyl-6-phenyl-Abkömmling 24f

Eine Suspension von 442 mg (1,0 mmol) 10i in 6 ml Ethanol wurde unter Stickstoff mit 0,15 ml (etwa 3,0 mmol) Methylhydrazin und 0,5 ml Triethylamin versetzt und 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Abfiltrieren einer Trübung verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak. Der gelbe, ölige Rückstand kristallisierte mit Isopropanol: 285 mg (91 %) mit Schmp. 172°-173°. Analysenrein (gelbe Kristalle aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 24f bei 175°-176°.

$C_{16}H_{16}N_4OS$	Ber.	C	61,52	H	5,16	N	17,93	S	10,26	
312,4	Gef.	C	61,64	H	5,17	N	17,63	S	10,38	(Z 418)

8. 1-(p-Methoxyphenyl)-4-methyl-6-phenyl-1.4-dihydro-tetrazin-3-on (52b)

625 mg (2,0 mmol) 24f und 355 mg (2,2 mmol) Mesitonitriloxid (27) wurden in 20 ml Methylenchlorid über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt und schließlich noch 3 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem konzentrierte man i. Vak. Kurzes Aufkochen des Rückstands mit Petrolether gab 546 mg (92 %) 52b als farblose Kristalle mit Schmp. 160°-162°. Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 164,5°-165,5°.

$C_{16}H_{16}N_4O_2$	Ber.	C	64,85	H	5,44	N	18,91		
296,3	Gef.	C	64,82	H	5,42	N	18,77		(Z 499)

Aus der i. Vak. abgedampften Petrolether-Lösung wurden 364 mg (93 %) des blaßgelben Mesityl-senföls (Lit. 97, 98) mit Schmp. 54°-57,5° isoliert

9. 4-Benzyl-1-(p-methoxyphenyl)-6-phenyl-Abkömmling 24g

442 mg (1,0 mmol) 10i in 6 ml Ethanol wurden im Stickstoffstrom mit 366 mg (3,0 mmol) Benzylhydrazin und 0,5 ml Triethylamin versetzt. Man rührte über Nacht bei Raumtemp., filtrierte anschließend von einer Trübung ab und engte i. Vak. ein . Das gelbe Öl wurde in Isopropanol

aufgenommen und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht: 278 mg (72 %) 24g, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 141,5°-144°. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz die Verbindung bei 146,5°-147,5°.

$C_{22}H_{20}N_4OS$	Ber.	C	68,02	H	5,19	N	14,42	S	8,25
388,5	Gef.	C	68,17	H	5,25	N	14,72	S	8,21 (Z 419)

10. 6-(p-Dimethylaminophenyl)-4-methyl-1-phenyl-Abkömmling 24h

910 mg (3,0 mmol) 10j in 6 ml Ethanol wurden im Stickstoffstrom mit 0,4 ml (6,0 mmol) Methylhydrazin und 0,6 ml Triethylamin versetzt und 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Absaugen lieferte 444 mg (68 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 197°-198°. Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol änderte den Schmelzbereich nicht mehr.

$C_{17}H_{19}N_5S$	Ber.	C	62,74	H	5,88	N	21,52	S	9,85
325,4	Gef.	C	62,67	H	5,99	N	21,26	S	9,95 (Hey f20)

11. 6-(p-Chlorphenyl)-1.4-dimethyl-Abkömmling 24i

Zu einer Suspension von 1,16 g (3,0 mmol) 10k in 10 ml Ethanol wurden unter Stickstoff 207 mg (4,5 mmol) Methylhydrazin gegeben. Nach 1 h wurde die klare Lösung i. Vak. eingeengt. Umlösen aus Methylenchlorid/ Isopropanol gab 593 mg (78 %) 24i, gelbe Kristalle mit Schmp. 147°-149°.

$C_{10}H_{11}ClN_4S$	Ber.	C	47,15	H	4,35	N	21,99	S	12,59
254,7	Gef.	C	47,28	H	4,43	N	21,79	S	12,56 (Se 2/7.1.)

12. 4-Benzyl-6-(p-chlorphenyl)-1-methyl-Abkömmling 24j

2,084 g (5,4 mmol) 10k, suspendiert in 30 ml Ethanol, 1,34 g (11,0 mmol) Benzylhydrazin und 2,0 ml Triethylamin wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Einengen i. Vak. und Aufnehmen des Rückstands mit Isopropanol lieferte 800 mg (45 %) 24j als gelbe Kristalle mit Schmp. 139°-140° (aus Methylenchlorid/Isopropanol).

$C_{16}H_{15}ClN_4S$	Ber.	C	58,09	H	4,57	N	16,93	S	9,69
330,8	Gef.	C	58,16	H	4,62	N	16,73	S	9,52 (Hey k5)

13. Umsetzung von 24j mit Methyliodid: 4-Benzyl-6-(p-chlorphenyl)-1-methyl-3-methylthio-1.4-dihydro-tetrazin (48a)

232 mg (0,7 mmol) 24j, 0,5 ml Methyliodid und 0,3 ml Triethylamin wurden in 5 ml Ethanol 3 Tage unter Stickstoff bei Raumtemp. aufbewahrt und dann noch 2 h rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen: 181 mg (75 %) 48a, gelbe Kristalle mit Schmp. 120°-121,5°. Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge kamen mit Isopropanol noch 17 mg (insg. 82 %) mit Schmp. 113°-116°. Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz 48a bei 122,5°-123,5° (Lit. 15: Schmp. 119°-120°).

$C_{17}H_{17}ClN_4S$	Ber.	C	59,21	H	4,97	N	16,24	S	9,30
344,9	Gef.	C	59,39	H	4,90	N	16,23	S	9,27 (Z 421)

VI. N^2-(Alkylthio-thiocarbonyl)-hydrazidine 12

1. N^4-Benzoyl-N^2-(methylthio-thiocarbonyl)-N^1-phenyl-benzhydrazidin (12a)

2,474 g (6,0 mmol) 10f, 816 mg (6,0 mmol) Benzhydrazid, 1,2 ml Triethylamin und 40 ml Acetonitril wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Absaugen, Waschen mit Ether und Wasser und Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril gab 814 mg farblose Kristalle mit Schmp. 140,5°-142°(Zers.) (Lit. 31: Schmp. 134°-136°). Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingeengt und das gelbe Öl mit Ether zur Kristallisation gebracht. Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril lieferte noch 702 mg (insg. 60 %) 12a mit Schmp. 140°-141°(Zers.). Identifizierung durch IR-Vergleich.

2. N^4-Benzoyl-N^2-(ethylthio-thiocarbonyl)-N^1-phenyl-benzhydrazidin (12b)

2,558 g (6,0 mmol) 10g wurden in 40 ml Acetonitril mit 816 mg (6,0 mmol) Benzhydrazid und 1,2 ml Triethylamin 1 Tag bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Einengen i. Vak. brachte man den öligen Rückstand mit wenig Acetonitril und Ether zur Kristallisation. Absaugen und Waschen mit Wasser und Ether lieferte 2,263 g (87 %) farblose Kristalle mit Schmp. 138,5°-140°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril

hatte keinen Einfluß auf den Schmelzbereich.

$C_{23}H_{22}N_4OS_2$	Ber.	C	63,57	H	5,10	N	12,89	S	14,76	
434,6	Gef.	C	63,26	H	5,03	N	12,81	S	14,71	(Z 116)

3. N^4.N^4-Dimethyl-N^2-(methylthio-thiocarbonyl)-N^1-phenyl-benzhydrazidin (12c) (Lit. 15)

4. N^2-(Ethylthio-thiocarbonyl)-N^4.N^4-dimethyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin (12d)

Die Suspension von 8,526 g (20,0 mmol) 10g in 60 ml Ethanol wurde mit 4,0 ml (52,0 mmol) N.N-Dimethyl-hydrazin 1,5 h bei Raumtemp. gerührt; intermediär klare Lösung, dann erneute Kristallisation. Durch Absaugen und Waschen mit Methanol und Wasser erhielt man 6,250 g (87 %) 12d als hellgelbe Kristalle mit Schmp. 114°-115°(Zers.). Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Acetonitril gleicher Schmelzbereich.

$C_{18}H_{22}N_4S_2$	Ber.	C	60,30	H	6,18	N	15,63	S	17,89	
358,5	Gef.	C	60,14	H	5,99	N	14,96	S	17,95	(Ho 4.1.)

5. N^2-(Methylthio-thiocarbonyl)-N^3-(N-morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (12e)

4,123 g (10,0 mmol) 10f, suspendiert in 30 ml Ethanol, und 2,656 g (26,0 mmol) N-Amino-morpholin wurden 1 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Absaugen und Waschen mit Methanol und Wasser isolierte man 3,714 g (96 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 127°-127,5°(Zers.). Das Analysenpräparat - erhalten aus einem gesonderten Ansatz mit hochgereinigtem Ausgangsmaterial - schmolz bei 126°-126,5°(Zers.).

$C_{19}H_{22}N_4OS_2$	Ber.	C	59,04	H	5,74	N	14,49	S	16,59	
386,5	Gef.	C	59,16	H	5,51	N	13,93	S	16,82	(Z 203)

6. N^4.N^4-Dimethyl-N^2-(methylthio-thiocarbonyl)-N^1-phenyl-(p-dimethylamino-benz)-hydrazidin (12f)

455 mg (1,0 mmol) 10j, 5 ml Ethanol und 120 mg (2,0 mmol) N.N-Dimethyl-

hydrazin wurden 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 0,6 ml Triethylamin rührte man noch 1 Tag und saugte dann ab: 274 mg (71 %) 12f als gelbe Kristalle mit Schmp. 131°-132°(Zers.). Für die Analyse bedurfte es keiner weiteren Reinigung.

$C_{19}H_{25}N_5S_2$	Ber.	C	58,88	H	6,50	N	18,07	S	16,55	
387,6	Gef.	C	58,58	H	6,52	N	18,13	S	16,63	(Hey f10)

VII. N^2-(Alkylthio-carbonyl)-N^1-phenyl-benzhydrazidine 54

1. N^4-Benzoyl-N^2-(methylthio-carbonyl)-Abkömmling 54a

631 mg (1,5 mmol) 12a, 266 mg (1,65 mmol) Mesitonitriloxid (27) und 15 ml Acetonitril wurden über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Absaugen und sorgfältiges Waschen mit Petrolether gab 523 mg (86 %) 54a, farblose Kristalle mit Schmp. 186°-187°(Zers.). Die Analysenprobe aus Methylenchlorid/Isopropanol schmolz bei 188°-189°(Zers.).

$C_{22}H_{20}N_4O_2S$	Ber.	C	65,33	H	4,98	N	13,85	S	7,93	
404,5	Gef.	C	65,53	H	4,95	N	13,64	S	8,31	(Z 66/I)

2. N^4-Benzoyl-N^2-(ethylthio-carbonyl)-Abkömmling 54b

a) 652 mg (1,5 mmol) 12b, 15 ml Acetonitril und 266 mg (1,65 mmol) 27 wurden wie unter 1. beschrieben umgesetzt: 498 mg (79 %) farblose Kristalle mit Schmp. 178°-180°(Zers.). Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 191,5°-192,5°(Zers.).

$C_{23}H_{22}N_4O_2S$	Ber.	C	66,01	H	5,30	N	13,38	S	7,66	
418,5	Gef.	C	66,19	H	5,35	N	13,10	S	7,67	(Z 128)

b) 652 mg (1,5 mmol) 12b und 266 mg (1,65 mmol) 27 wurden in 15 ml Methylenchlorid über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt und anschließend 3 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten engte man i. Vak. ein und kochte den Rückstand kurz mit Petrolether auf: 623 mg (99 %) 54b mit Schmp. 180°-182°(Zers.). Identifizierung durch IR-Vergleich mit authentischem Material.

c) Unabhängige Synthese von 54b

330 mg (1,0 mmol) N^4-Benzoyl-N^1-phenyl-benzhydrazidin (Lit. 30) wurden in 10 ml Pyridin unter Eiskühlung mit 137 mg (1,1 mmol) Chlorthiolameisensäure-S-ethylester versetzt. Man erwärmte die gelbe Lösung 2 h auf 70°-80° und ließ nach dem Erkalten in Wasser einfließen. Das entstandene hellbraune Harz wurde nach Dekantieren in Methylenchlorid gelöst. Man trocknete über Natriumsulfat und engte auf der Heizplatte unter Zugabe von Isopropanol ein. Beim Erkalten kamen 164 mg (39 %) 54b mit Schmp. 189°-190°(Zers.). Die IR-Spektren der unter a), b) und c) beschriebenen Präparate waren identisch.

3. N^4.N^4-Dimethyl-N^2-(methylthio-carbonyl)-Abkömmling 54c

1,378 g (4,0 mmol) 12c, gelöst in 25 ml Methylenchlorid, und 710 mg (4,4 mmol) 27 wurden 2 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. gab ein gelbes Öl, das erst nach geraumer Zeit im Kühlschrank kristallisierte. Aufnehmen mit Isopropanol, Absaugen und Waschen mit Petrolether gab 1,159 g (88 %) farblose Kristalle mit Schmp. 84°-90°(Zers.). Analysenrein (digerieren mit Isopropanol) schmolz 54c bei 90°-92,5°(Zers.).

$C_{17}H_{20}N_4OS$	Ber.	C 62,17	H 6,14	N 17,06	S 9,76			
328,4	Gef.	C 62,23	H 6,18	N 17,04	S 9,75	(Z 276)		

4. N^2-(Ethylthio-carbonyl)-N^4.N^4-dimethyl-Abkömmling 54d

718 mg (2,0 mmol) 12d und 355 mg (2,2 mmol) 27 in 15 ml Methylenchlorid wurden 2 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Einengen i. Vak. kristallisierte das gelbe Öl beim Anreiben. Aufnehmen mit Petrolether lieferte 600 mg (88 %) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 90°-93°(Zers.). Für die Analysenprobe war keine weitere Reinigung mehr erforderlich.

$C_{18}H_{22}N_4OS$	Ber.	C 63,13	H 6,48	N 16,36	S 9,36			
342,5	Gef.	C 63,40	H 6,48	N 16,13	S 8,52	(Z 286)		

5. N^2-(Methylthio-carbonyl)-N^3-(N-morpholino)-N^1-phenyl-benzamidrazon (54e)

387 mg (1,0 mmol) 12e und 178 mg (1,1 mmol) 27 (viermal aus Methylenchlorid/Methanol umgelöst) wurden in 10 ml absol. Methylenchlorid über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Einengen i. Vak. digerierte man zur Abtrennung des Mesitylisothiocyanats mit Petrolether. Der unlösliche Rückstand kristallisierte nach Aufnehmen in Isopropanol: 311 mg (84 %) 54e, hellgelbe Kristalle mit Schmp. 133°-134°(Zers.), die rein genug für die CH-Analyse waren.

$C_{19}H_{22}N_4O_2S$	Ber.	C	61,60	H	5,99	N	15,12	S	8,65
370,5	Gef.	C	61,70	H	5,94	N	15,06	S	8,80 (Z 207)

VIII. Mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate 23

1. 1.5-Dimethyl-4-phenylamino-Abkömmling 23a

Eine Suspension von 864 mg (3,0 mmol) 10c in 9 ml Ethanol versetzte man mit 540 mg (5,0 mmol) Phenylhydrazin und 1,0 ml Triethylamin und bewahrte 1 Tag bei Raumtemp. auf (Mercaptan-Entwicklung). Die rote Lösung wurde i. Vak. eingeengt und der ölige Rückstand in Isopropanol aufgenommen. Nach Anreiben isolierte man 383 mg (58 %) farblose Kristalle mit Schmp. 220,5°-222°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Isopropanol-Gemisch) schmolz 23a bei 232,5°-233,5°(Zers.).

$C_{10}H_{12}N_4S$	Ber.	C	54,52	H	5,49	N	25,43	S	14,56
220,3	Gef.	C	54,53	H	5,53	N	25,31	S	14,80 (Z 253)

2. 4-Dimethylamino-[5.1-a]-dihydro-isochinolino-Abkömmling 23b

Eine Suspension von 1,812 g (5,0 mmol) 10d in 15 ml Ethanol wurde mit 1,0 ml (12,9 mmol) N.N-Dimethyl-hydrazin über Nacht bei Raumtemp. gerührt und schließlich noch 6 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten isolierte man durch Absaugen und Waschen mit Ethanol 1,095 g (89 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 208°-211,5°. Aus der i. Vak. eingeengten Mutterlauge konnten durch Aufnehmen mit Isopropanol noch

97 mg (insg. 98 %) mit Schmp. 207°-209° gewonnen werden. Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Ethanol betrug die Ausbeute 61 %, der Schmelzbereich lag bei 227°-229°. Die Analysenprobe von 23b (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 233°-234°.

$C_{12}H_{14}N_4S$	Ber.	C	58,51	H	5,73	N	22,74	S	13,02
246,3	Gef.	C	58,33	H	5,69	N	22,79	S	13,16 (Z 275)

3. Reaktion von 23b mit Methyliodid: Triazolium-iodid 49a

370 mg (2,0 mmol) 23b und 0,5 ml Methyliodid in 15 ml Ethanol wurden 3 Tage bei Raumtemp. gerührt. Absaugen gab 488 mg (62 %) farblose Kristalle mit Schmp. 222°-224°(Zers.). Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol änderte den Schmelzbereich von 49a nicht mehr.

$C_{13}H_{17}IN_4S$	Ber.	C	40,22	H	4,41	N	14,43	S	8,26
388,3	Gef.	C	40,42	H	4,41	N	14,40	S	8,51 (Z 308)

4. 1-Benzyl-5-phenyl-4-phenylamino-Abkömmling 23c

Zu einer Suspension von 853 mg (2,0 mmol) 10e in 10 ml Ethanol wurden 541 mg (5,0 mmol) Phenylhydrazin gegeben. Nach 15 min fügte man 0,5 ml Triethylamin zu, rührte über Nacht bei Raumtemp. und kochte anschließend 1 h am Rückflußkühler. Absaugen, Waschen mit Wasser und Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol lieferte 465 mg (65 %) gelbe Kristalle mit Schmp. 228°- 230°(Zers.).

$C_{21}H_{18}N_4S$	Ber.	C	70,36	H	5,06	N	15,63	S	8,94
358,5	Gef.	C	70,29	H	5,16	N	15,43	S	8,93 (M 18/3.2.1.)

Durchführung der Reaktion bei Raumtemp. lieferte lediglich 30 % 23c. Identifizierung durch IR-Vergleich.

5. 1-Benzyl-4-dimethylamino-5-phenyl-Abkömmling 23d

853 mg (2,0 mmol) 10e in 10 ml Ethanol wurden mit 300 mg (5,0 mmol) N.N-Dimethyl-hydrazin versetzt. Nach 15 min ließ man 0,5 ml Triethylamin zufließen und rührte über Nacht bei Raumtemp. Absaugen und Waschen mit Wasser gab 42 mg 23d, farblose Kristalle mit Schmp. 200°-202°(Zers.).

Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Methylenchlorid/Isopropanol umgelöst: 243 mg (insg. 46 %) mit Schmp. 200°-202°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 208°-210°(Zers.).

$C_{17}H_{18}N_4S$	Ber.	C	65,78	H	5,84	N	18,05	S	10,33
310,4	Gef.	C	66,01	H	5,95	N	17,86	S	10,31 (M 17/2 3

6. 4-Dimethylamino-1.5-diphenyl-Abkömmling 23e

a) Aus 10f und N.N-Dimethyl-hydrazin (Lit. 15)

b) Durch Cyclisierung von 12d

Die Lösung von 1,795 g (5,0 mmol) 12d in 50 ml Acetonitril kochte man 3 Tage am Rückflußkühler. Nach dem Erkalten wurde i. Vak. eingeengt, der Rückstand in 20 ml Dimethylformamid gelöst und nochmals 30 min rückfließend gekocht. Nach erneuter Vakuumkonzentration nahm man den Rückstand mit Isopropanol auf: 338 mg (23 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 233°-235°(Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid/Acetonitril) schmolz 23e bei 239°-240°(Zers.).

$C_{16}H_{16}N_4S$	Ber.	C	64,84	H	5,44	N	18,90	S	10,82
296,4	Gef.	C	64,81	H	5,45	N	18,81	S	10,93 (Z 312)

7. 4-(N-Morpholino)-1.5-diphenyl-Abkömmling 23f

Eine Lösung von 773 mg (2,0 mmol) 12e in 50 ml Ethanol wurde 8 h am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten kristallisierten 386 mg (57 %) mit Schmp. 243°-244°(Zers.). Aus der i. Vak. abgedampften Mutterlauge konnten mit Isopropanol noch 94 mg (insg. 71 %) 23f mit Schmp. 241,5°-243°(Zers.) gewonnen werden. Die farblose Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 242°-243°(Zers.).

$C_{18}H_{18}N_4OS$	Ber.	C	63,88	H	5,36	N	16,56		
338,4	Gef.	C	63,55	H	5,70	N	16,42		(Z 531)

Versuche, 12e in anderen Lösungsmitteln zu cyclisieren, brachten keinen Erfolg. So führte 8-stündige Reaktion in siedendem Chlorbenzol nur zu

einem semikristallinen Produktgemisch. Kochte man eine Lösung von 12e 30 min in Dimethylformamid, so erhielt man ein dunkles Harz.

8. 1-(p-Methoxyphenyl)-5-phenyl-4-phenylamino-Abkömmling 23g

Eine Suspension von 2,212 g (5,0 mmol) 10i in 25 ml Ethanol versetzte man mit 1,080 g (10,0 mmol) Phenylhydrazin und wenig später mit 2,0 ml Triethylamin. Die rote, trübe Lösung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und anschließend 3 h am Rückflußkühler gekocht. Man ließ erkalten, engte i. Vak. ein und nahm den Rückstand in Isopropanol auf. Durch Anreiben waren nach 2 h Kristalle gekommen, die abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurden: 528 mg (28 %) 23g, fast farblose Kristalle mit Schmp. 205°-206,5°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/ Isopropanol) schmolz bei 209°-210°(Zers.).

$C_{21}H_{18}N_4OS$	Ber.	C 67,36	H 4,85	N 14,96	S 8,56			
374,5	Gef.	C 67,48	H 4,85	N 14,87	S 8,53	(Z 405)		

9. 4-Dimethylamino-1-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-Abkömmling 23h

885 mg (2,0 mmol) 10i und 0,6 ml (8,0 mmol) N.N-Dimethyl-hydrazin in 10 ml Ethanol wurden 3,5 h am Rückflußkühler unter Stickstoff gekocht. Nach dem Erkalten ließen sich 403 mg (62 %) blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 202,5°-204°(Zers.) absaugen. Beim Umlösen aus Methylenchlorid/ Isopropanol wurde pro Mol 23h ein halbes Mol Isopropanol aufgenommen; der Schmelzbereich lag bei 207°-208°(Zers.).

$C_{17}H_{18}N_4OS \cdot \frac{1}{2}\ i\text{-}C_3H_7OH$								
356,5	Ber.	C 62,33	H 6,22	N 15,72	S 8,99			
	Gef.	C 62,49	H 6,22	N 15,85	S 9,26	(Z 411)		

Wurde dagegen aus Benzol umgelöst, so wurde pro Mol 23h ein halbes Mol Benzol aufgenommen und die Substanz schmolz bei 196°-197,5°(Zers.).

$C_{17}H_{18}N_4OS \cdot \frac{1}{2}C_6H_6$								
365,5	Ber.	C 65,73	H 5,79	N 15,33				
	Gef.	C 65,96	H 5,86	N 15,42		(Z 411/I)		

10. 4-Dimethylamino-5-(p-dimethylamino-phenyl)-1-phenyl- Abkömmling 23i

455 mg (1,0 mmol) 10j in 10 ml Ethanol und 120 mg (2,0 mmol) N.N-Dimethylhydrazin wurden 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 0,6 ml Triethylamin wurde 2 h am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten trat Kristallisation ein: 243 mg (72 %) gelbe Nadeln mit Schmp. 222°-223,5° (Zers.). Analysenrein (aus Methylenchlorid) schmolz 23i bei 225°-226°(Zers.).

$C_{18}H_{21}N_5S$	Ber.	C 63,69	H 6,24	N 20,63	S 9,44			
339,5	Gef.	C 63,77	H 6,33	N 20,49	S 9,28	(Z 533)		

11. 5-(p-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-1-methyl-Abkömmling 23j

1,16 g (3,0 mmol) 10k in 10 ml Ethanol und 270 mg (4,5 mmol) N.N-Dimethylhydrazin wurden unter Stickstoff 2 Tage bei Raumtemp. gerührt. Einengen i. Vak. und Umlösen des Rückstands aus Methylenchlorid/Isopropanol lieferte 571 mg (71 %) 23j mit Schmp. 227°-228°(Zers.). Die hellgelbe Analysenprobe (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 228°-229°(Zers.).

$C_{11}H_{13}ClN_4S$	Ber.	C 49,16	H 4,87	N 20,85	S 11,93			
268,8	Gef.	C 49,43	H 5,00	N 20,63	S 11,81	(Se 3/7.2.)		

IX. Mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-olate 55

1. 1.5-Dimethyl-4-phenylamino-Abkömmling 55a

441 mg (2,0 mmol) 23a und 355 mg (2,2 mmol) Mesitonitriloxid (27) in 25 ml Methylenchlorid wurden 1 Tag bei Raumtemp. gerührt; es wurde die Neubildung von Kristallen beobachtet. Anschließend kochte man 2 h rückfließend und saugte nach dem Erkalten ab. Nach Waschen mit Petrolether verblieben 200 mg (49 %) 55a, farblose Kristalle mit Schmp. 235°-236,5°(Zers.). Die Mutterlauge wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Petrolether kurz aufgekocht: 178 mg (insg. 92 %) 55a mit Schmp. 231,5°-234°(Zers.). Die Analysenprobe (aus Methylenchlorid/

Isopropanol) schmolz bei 239,5°-240,5°(Zers.).

$C_{10}H_{12}N_4O$	Ber.	C	58,81	H	5,92	N	27,43
204,2	Gef.	C	58,94	H	5,83	N	27,18 (Z 507)

2. 1-Benzyl-5-phenyl-4-phenylamino-Abkömmling 55b

Eine Lösung von 465 mg (1,3 mmol) 23c in 20 ml Methylenchlorid rührte man mit 242 mg (1,5 mmol) Mesitonitriloxid (27) 1 Tag bei Raumtemp. Nach dem Absaugen wurde mit Petrolether gewaschen: 308 mg (69 %) farblose Kristalle mit Schmp. 261°-262°(Zers.). Das Analysenpräparat (aus Methylenchlorid/Isopropanol) schmolz bei 264°-265°(Zers.).

$C_{21}H_{18}N_4O$	Ber.	C	73,66	H	5,30	N	16,36
342,4	Gef.	C	73,56	H	5,46	N	16,18 (M 28)

3. 4-Dimethylamino-1.5-diphenyl-Abkömmling 55c

a) Durch Cyclisierung von 54c

Eine Lösung von 328 mg (1,0 mmol) 54c in 20 ml Isopropanol engte man auf der Heizplatte auf etwa 5 ml ein. Nach dem Erkalten wurde i. Vak. völlig eingedampft und der ölige Rückstand mit wenig Ether zur Kristallisation gebracht: 91 mg (33 %) farblose Kristalle mit Schmp. 223°-224°. Umlösen aus Acetonitril führte zu keiner Änderung des Schmelzbereichs.

$C_{16}H_{16}N_4O$	Ber.	C	68,55	H	5,75	N	19,99
280,3	Gef.	C	68,70	H	5,91	N	19,96 (Z 315)

b) Durch Cyclisierung von 54d

Die Lösung von 684 mg (2,0 mmol) 54d in 20 ml Isopropanol wurde 2 Tage am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Einengen i. Vak. digerierte man den kristallinen Rückstand mit Ether: 510 mg (91 %) 55c mit Schmp. 222°-224°. Die IR-Spektren der unter a) und b) beschriebenen Präparate waren identisch.

4. 4-(N-Morpholino)-1.5-diphenyl-Abkömmling 55d

773 mg (2,0 mmol) 12e und 355 mg (2,2 mmol) Mesitonitriloxid (27) in 20 ml Methylenchlorid wurden über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach dem Einengen i. Vak. digerierte man zur Abtrennung des Mesitylsenföls mit Petrolether. Der unlösliche Rückstand wurde mit Isopropanol aufgenommen und durch Anreiben zur Kristallisation gebracht: 276 mg (43 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 265°-266°(Zers., bei 130° deutliches anschmelzen). Nach Umlösen aus Methylenchlorid/Isopropanol schmolz die farblose Analysenprobe bei 279°-280°(Zers.).

$C_{18}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C	67,07	H	5,63	N	17,38
322,4	Gef.	C	66,94	H	5,93	N	17,20 (Z 163)

5. 1-(p-Methoxyphenyl)-5-phenyl-4-phenylamino-Abkömmling 55e

240 mg (0,6 mmol) 23g und 106 mg (0,66 mmol) 27 wurden in 10 ml Methylenchlorid wie für 55a beschrieben umgesetzt: 154 mg (72 %) 55e als farblose Kristalle mit Schmp. 275°-276°(Zers.). Umlösen von 55e aus Methylenchlorid/Isopropanol änderte den Schmelzbereich nicht mehr.

$C_{21}H_{18}N_4O_2$	Ber.	C	70,38	H	5,06	N	15,63
358,4	Gef.	C	69,99	H	5,13	N	15,81 (Z 500)

6. 5-(p-Chlorphenyl)-4-dimethylamino-1-methyl-Abkömmling 55f

Die Lösung von 1,075 g (4,0 mmol) 23j und 709 mg (4,4 mmol) 27 in 40 ml Methylenchlorid wurde über Nacht bei Raumtemp. aufbewahrt und anschließend 2 h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde i. Vak. eingedampft und der Rückstand kurz mit Petrolether aufgekocht. Ungelöst blieben 945 mg (94 %) hellgelbe Kristalle mit Schmp. 181°-184°. Analysenrein (aus Benzol) schmolz 55f bei 188°-189°.

$C_{11}H_{13}ClN_4O$	Ber.	C	52,28	H	5,18	N	22,17
252,7	Gef.	C	52,34	H	5,25	N	22,08 (Z 518)

ZUSAMMENFASSUNG

1. N-Monosubstituierte Hydrazidhalogenide reagieren mit 1-subst. Thiohydraziden in Gegenwart von Triethylamin zu den meist thermolabilen 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazolinen.

2. Die Umsetzung von 2.2-disubstituierten (1H)-Thiohydraziden mit N-monosubst. Hydrazidhalogeniden führt zu 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazolinen und N^2-Thioacyl-hydrazidinen, die im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Folgereaktionen mit Methanol zu 5-Methoxy-1.3.4-thiadiazolinen und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten einerseits sowie erfolgreiche Umsetzungen mit Mesitonitriloxid zu N^2-Acyl-hydrazidinen andererseits legen diese Ring/Ketten-Tautomerie nahe.

3. 2-Monosubst. (1H)-Thiohydrazide ergeben mit N-monosubst. Hydrazidhalogeniden meist Bis-hydrazonoyl-sulfide. Zu analogen Systemen gelangt man auch durch Umsetzung von N.N-disubst. Hydrazidhalogeniden mit Natriumsulfid.

4. Bei der Strukturermittlung der Umsetzungsprodukte von Hydrazidhalogeniden mit Thiohydraziden boten die ^{13}C-NMR- und zum Teil auch die ^{1}H-NMR-Spektren wesentliche Hilfe. Die entsprechenden ^{13}C-NMR-Daten der 5-Amino-1.3.4-thiadiazoline, erhalten aus Thioamiden und Hydrazidhalogeniden, liegen im gleichen Bereich wie die der 5-Hydrazino-1.3.4-thiadiazoline.

5. 2-Alkylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodide liefern mit Monoalkylhydrazinen 1.4-Dihydro-1.2.4.5-tetrazin-3-thione. Einige Vertreter wurden mit Mesitonitriloxid zu den Oxoabkömmlingen umgesetzt.

6. Mit Benzhydrazid reagieren 2-Alkylthio-4.5-diphenyl-thiadiazolium-iodide zu N^2-(Alkylthio-thiocarbonyl)-hydrazidinen, die mit Mesitonitriloxid glatt in N^2-(Alkylthio-carbonyl)-hydrazidine übergehen.

7. Bei der Umsetzung der 1.3.4-Thiadiazolium-iodide mit N.N-Dialkyl-hydrazinen bei Raumtemperatur lassen sich mitunter die thermisch sehr labilen N^2-(Alkylthio-thiocarbonyl)-hydrazidine isolieren, die sich - milde Reaktionsführung vorausgesetzt - mit Mesitonitriloxid in die Oxoabkömmlinge überführen lassen. Erwärmen der Hydrazonoyl-dithiocarbazinsäureester (oder Umsetzung der Thiadiazoliumsalze mit N.N-Dialkyl-hydrazinen bei erhöhter Temperatur) liefert mesoionische 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-thiolate die ebenfalls mit Mesitonitriloxid in 4-Amino-1.2.4-triazolium-3-olate übergehen. Zu letzteren gelangt man auch durch Erwärmen der N^2-(Alkylthio-carbonyl)-hydrazidine.

8. Durch Umsetzung von 2-Methylthio-1.3.4-thiadiazolium-iodiden mit Phenylhydrazin konnten einige neue Vertreter der mesoionischen 4-Anilino-1.2.4-triazolium-3-thiolate gewonnen werden, die mit Mesitonitriloxid die entsprechenden 1.2.4-Triazolium-3-olate lieferten.

LITERATUR-VERZEICHNIS

1 IUPAC: Nomenclature of Organic Chemistry, Sections A, B and C, Butterworths, London, 1971.

2 M. BUSCH und H. KUNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 49, 2345 (1916).

3 T. MILLIGAN und B. MINOR, J. Org. Chem. 27, 4663 (1962).

4 R. B. WOODWARD und C. WINTER, Tetrahedron Lett. 1969, 2697.

5 W. OBERHUMMER, Monatsh. Chem. 63, 285 (1933).

6 a) H. NEUNHOEFFER, H. J. DEGEN und J. J. KÖHLER, Liebigs Ann. Chem. 1975, 1120.

b) H. NEUNHOEFFER und H. J. DEGEN, Chem. Ber. 108, 3509 (1975).

7 H. VOSWINKEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 2483 (1903).

8 B. J. BUZYKIN, L. P. SYSOEVA und Yu. P. KITAEV, J. Org. Chem. USSR 10, 2211 (1974); ibid. 11, 168, 341 (1975).

9 a) R. STOLLE und F. HELWERTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 47, 1132 (1914).

b) F. D. CHATTAWAY und G. D. PARKERS, J. Chem. Soc. 1926, 113.

10 J. M. BURGESS und M. S. GIBSON, Tetrahedron 18, 1001 (1962).

11 A. F. HEGARTY und F. L. SCOTT, J. Org. Chem. 33, 753 (1968).

12 Dissertation J. LITZKE, Univ. München, 1976.

13 R. GRASHEY, M. BAUMANN und H. BAUER, Chemiker-Ztg. 96, 224 (1972).

14 R. GRASHEY, Ch. KNORN und M. WEIDNER, Chemiker-Ztg. 97, 565 (1973).

15 Dissertation Ch. KNORN, Univ. München, 1974.

16 a) M. BUSCH, J. prakt. Chem. (2) 67, 201 (1903).

b) M. BUSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2635 (1895).

17 R. GRASHEY, M. BAUMANN und W. D. LUBOS, Tetrahedron Lett. 1968, 5881.

18 a) L. B. KIER und M. K. SCOTT, J. Heterocyclic Chem. 5, 277 (1968).

b) K. T. POTTS und C. SAPINO, Chem. Commun. 1968, 672.

19 A. SCHÖNBERG, J. Chem. Soc. 1938, 824.

20 K. A. JENSEN und A. FRIEDINGER, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 20, 1 (1943); C. 1944, I, 416; Chem. Abstr. 39, 2068 (1945).

21 G. W. EVANS und B. MILLIGAN, Austral. J. Chem. 20, 1779 (1967).

22 M. OHTA, H. KATO und T. KANEKO, Bull. Chem. Soc. Japan 40, 579 (1969).

23 G. F. DUFFIN, J. D. KENDALL und H. R. J. WADDINGTON, J. Chem. Soc. 1959, 3799.

24 K. T. POTTS, S. K. ROY und D. P. JONES, J. Org. Chem. 32, 2245 (1967).

25 R. GRASHEY, M. BAUMANN und R. HAMPRECHT, Tetrahedron Lett. 1972, 2939.

26 M. OHTA und H. KATO: Sydnones and Other Mesoionic Compounds, in J. P. Snyder: Nonbenzoid Aromatics, I; Academic Press, 1969.

W. D. OLLIS und C. A. RAMSDEN, Advances in Heterocyclic Chemistry 19 (1976), 1.

K. T. POTTS, Lectures in Heterocyclic Chemistry 4 (1978), 35.

C. A. RAMSDEN in: Comprehensive Organic Chemistry, Vol. 4, 1171, Pergamon Press, 1979.

27 W. D. OLLIS und C. A. RAMSDEN, J. Chem. Soc. (Perkin I) 1974, 633.

28 R. GRASHEY, R. HAMPRECHT, N. KERAMARIS und M. BAUMANN, Tetrahedron Lett. 1972, 2943.

29 J. C. E. SIMPSON, J. Chem. Soc. 1946, 94.

30 Dissertation H. BAUER, Univ. München, 1974.

31 R. GRASHEY und M. WEIDNER, unveröffentlichte Versuche.

32 R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963).

33 J. S. CLOVIS, A. ECKELL, R. HUISGEN und R. SUSTMANN, Chem. Ber. 100, 60 (1967).

34 R. HUISGEN, R. GRASHEY, M. SEIDEL, H. KNUPFER und R. SCHMIDT, Liebigs Ann. Chem. 658, 169 (1962).

35 O. P. SHVAIKA und V. I. FOMENKO, J. Org. Chem. USSR 10, 376, 2441 (19

O. P. SHVAIKA und V. I. FOMENKO, Chem. Abstr. 76, 59542 a.

O. P. SHVAIKA und V. I. FOMENKO, Chem. Abstr. 85, 123879 f.

36 G. V. BOYD und A. J. H. SUMMERS, J. Chem. Soc. (C) 1971, 409, 2311.

37 G. V. BOYD und S. R. DANDO, J. Chem. Soc. (C) 1971, 225.

38 P. WOLKOFF und S. HAMMERUM, Acta chem. Scand. B 30, 831 (1976).

39 P. WOLKOFF, S. HAMMERUM, P. D. CALLAGHAN und M. S. GIBSON, Canad. J. Chem. 52, 879 (1974).

40 F. KURZER und K. M. DOYLE, Tetrahedron 32, 1031 (1976).

41 W. WALTER und K. J. REUBKE, The Chemistry of the Thiohydrazide Group in "The Chemistry of Amides", J. Zabicky Editor, Interscience 1970, 477 und zwar S. 506.

42 P. WOLKOFF und S. HAMMERUM, Acta chem. Scand. B 30, 837 (1976).

43 R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILLICH und H. KNUPFER, Tetrahedron 17, 3 (1962).

44 R. HUISGEN, R. GRASHEY, H. KNUPFER, R. KUNZ und M. SEIDEL, Chem. Ber. 97, 1085 (1964).

45 P. WOLKOFF, Canad. J. Chem. 53, 1333 (1975).

46 R. APPEL, K. WARMING und K.-D. ZIEHN, Chem. Ber. 106, 3450 (1973).

47 B. J. BUZYKIN, L. P. SYSOEVA und Yu. P. KITAEV, J. Org. Chem. USSR 12, 1649 (1976).

48 R. GRASHEY, M. BAUMANN und W. D. LUBOS, Tetrahedron Lett. 1968, 5877.

49 R. GRASHEY und M. BAUMANN, Angew. Chem. 81, 115 (1969).

50 R. GRASHEY, M. BAUMANN und R. HAMPRECHT, Tetrahedron Lett. 1970, 5083.

51 K. A. JENSEN, H. R. BACCARO, O. BUCHHARDT, G. E. OLSEN, C. PEDERSEN und J. TOFT, Acta chem. Scand. 15, 1109 (1961).

52 Dissertation N. KERAMARIS, Univ. München, 1972.

53 M. WAHREN, Z. Chemie 9, 241 (1969).

54 K. H. MAYER und D. LAUERER, Liebigs Ann. Chem. 731, 142 (1970).

55 Ch. GRUNDMANN und P. GRÜNANGER: The Nitrile Oxides, Springer-Verlag, 1971.

56 R. GRASHEY, G. SCHROLL und M. WEIDNER, Chemiker-Ztg. 100, 496 (1976).

57 R. GRASHEY, M. WEIDNER und G. SCHROLL, Chemiker-Ztg. 100, 497 (1976).

58 R. HUISGEN, J. Org. Chem. 41, 403 (1976).

59 R. HUISGEN und W. MACK, Chem. Ber. 105, 2815 (1972).

60 E. BREITMAIER und W. VOELTER: ^{13}C-NMR Spectroscopy; Methods and Applications; Monographs in Modern Chemistry, Bd. 5, Verlag Chemie, 1974.

61 E. BREITMAIER und G. BAUER: ^{13}C-NMR-Spektroskopie, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1977.

G. C. LEVY und G. L. NELSON: Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, Wiley Interscience, 1972.

J. B. STOTHERS: Carbon-13 NMR Spectroscopy, Academic Press, 1972.

62 D. H. BARTON, J. W. DUCKER, W. A. LORD und P. D. MAGNUS, J. Chem. Soc. (Perkin I) 1976, 38.

63 W. WALTER und K.-J. REUBKE, Tetrahedron Lett. 1968, 5973.

64 P. WOLKOFF, S. T. NEMETH und M. S. GIBSON, Canad. J. Chem. 53, 3211 (1975).

65 M. S. GIBSON und J. T. BARNISH, J. Chem. Soc. (C) 1970, 854.

66 M. S. GIBSON und P. D. CALLAGHAN, J. Chem. Soc. (C) 1970, 2106.

67 P. WOLKOFF und M. S. GIBSON, J. Chem. Soc. (Perkin I) 1974, 1173.

68 M. S. GIBSON, D. J. VUKOV, W. E. LEE und M. F. RICHARDSON, J. Chem. Soc. (Perkin I) 1977, 192.

69 H. O. KALINOWSKI, W. LUBOSCH und D. SEEBACH, Chem. Ber. 110, 339 (1977

G. L'ABBÉ, G. VERHELST und S. TOPPET, J. Org. Chem. 42, 1159 (1977).

70 G. V. BOYD und S. R. DANDO, J. Chem. Soc. (C) 1971, 2314.

G. SCHEROWSKY, H. FRANKE und H. GRASSHOFF, Chem. Ber. 112, 3623 (1979).

71 R. GRASHEY und M. BAUMANN, Tetrahedron Lett. 1969, 2177.

72 R. C. ELDERFIELD, "Heterocyclic Compounds", Bd. 8, Wiley, 1967.

73 G. KJELLIN und J. SANDSTRÖM, Spectrochim. Acta 25A, 1865 (1969).

74 U. SVANHOLM, Acta chem. Scand. 26, 459 (1972).

75 A. F. HEGARTY, M. P. CASHMAN und F. L. SCOTT, J. Chem. Soc. (Perkin II) 1972, 1381.

76 R. HUISGEN, K. ADELSBERGER, E. AUFDERHAAR, H. KNUPFER und G. WALLBILLICH, Monatsh. Chem. 98, 1618 (1967).

77 G. PONZIO und G. CHARRIER, Gazz. chim. ital. 39 I, 625 (1909).

78 Th. CURTIUS und M. MAYER, J. prakt. Chem. (2) 76, 369 (1907).

79 S. CONDE, C. CORRAL und R. MADRONERO, Tetrahedron 30, 195 (1974).

80 A. F. HEGARTY, J. A. KEARNEY und F. L. SCOTT, J. Chem. Soc. (Perkin II) 1973, 1422.

81 G. KAUGARS und E. G. GEMRICH, Chem. Abstr. 72, 54978 e.

82 F. BECKE und H. HAGEN, Chemiker-Ztg. Chem. Apparatur 93, 474 (1969); DBP 1274 121 (1969).

83 A. KJAER, Acta chem. Scand. 4, 1347 (1950).

84 Dissertation R. HAMPRECHT, Univ. München, 1971.

85 K. A. JENSEN und C. PEDERSEN, Acta chem. Scand. 15, 1087 (1961).

86 B. HOLMBERG, Arkiv Kemi, Mineralog. Geol. Ser. A 17, 23 (1944); Chem. Abstr. 39, 4065 (1945).

87 K. A. JENSEN, U. ANTHONI, B. KÄGI, C. LARSEN und C. PEDERSEN, Acta chem. Scand. 22, 1 (1968).

88 B. HOLMBERG, Arkiv Kemi 9, 47 (1955); Chem. Abstr. 50, 11325 (1956).

89 R. W. YOUNG und K. H. WOOD, J. Am. Chem. Soc. 77, 400 (1955).

90 L. F. AUDRIETH, E. S. SCOTT und P. S. KIPPUR, J. Org. Chem. 19, 733 (1954).

91 T. G. STEWART und L. B. KIER, J. Pharmaceut. Sci. 54, 731 (1965).

92 G. F. DUFFIN, D. J. FRY und J. D. KENDALL, Chem. Abstr. 52, 10777.

93 A. SPITTA, J. prakt. Chem. (2) 67, 241 (1903).

94 A. RIECHE, H. GROSS und E. HÖFT, Org. Synth., Coll. Vol. V, 49.

95 C. GRUNDMANN und J. M. DEAN, J. Org. Chem. 30, 2809 (1965).

96 A. F. HEGARTY, F. L. SCOTT und F. A. GROEGER, J. Chem. Soc. (B) 1971, 1411.

97 J. EISENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1011 (1882).

98 G. M. DYSON und H. J. GEORGE, J. Chem. Soc. 125, 1702 (1924).

L E B E N S L A U F

Name :	Wolfgang Hans Zahn
Geburtsdatum :	23. Januar 1949
Geburtsort :	Bayreuth
Eltern :	Hans Zahn, Amtsrat i. R. Magda Zahn, geb. Spranger
Ehefrau :	Sigrid Zahn, geb. Geppert (seit 7.7.1977)
Schulbildung :	1955 - 1960 Volksschule in Bayreuth 1960 - 1969 Graf-Münster-Gymnasium Bayreuth
Berufsausbildung :	WS 1969/70 - SS 1976 Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilian-Universität München April 1972 Diplom-Vorprüfung Juni 1975 Diplom-Hauptprüfung August 1975 - Juli 1976 Diplomarbeit bei Prof. Dr. R. Grashey August 1976 - Oktober 1979 Doktorarbeit bei Prof. Dr. R. Grashey
Assistententätigkeit :	Chemisches Praktikum für Medizinstudenten Gattermann-Praktikum 1.1.1977 - 31.12.1977 als Wiss. Hilfskraft seit 1.1.1978 als Verwalter der Dienstgeschäfte eines wiss. Assistenten